MITTEILUNG
AUS DEM INSTITUT FÜR MINERALOGIE UND PETROGRAPHIE
DER UNIVERSITÄT LEIPZIG NEUE FOLGE (S. 1909) NR. 78

KRISTALLFORM UND LÖSLICHKEIT

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT LEIPZIG VORGELEGT VON

J. J. P. VALETON
AUS ARNHEM (HOLLAND)

MIT 10 FIGUREN IM TEXT UND EINER TAFEL

SONDERABDRUCK AUS DEN BERICHTEN
DER MATHEMATISCH-PHYSISCHEN KLASSE
DER KGL. SÄCHSISCHEN GESELLSCHAFT
DER WISSENSCHAFTEN ZU LEIPZIG
LXVII. BAND (ANASTATISCHER NEUDRUCK)

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

DRUCK VON B. G. TEUBNER IN LEIPZIG 1915

Angenommen von der III. Sektion auf Grund der Gutachten der Herren Rinne und Le Blanc.

Leipzig, den 30. November 1915.

Der Prokanzellar
Herglotz

Inhaltsübersicht.

Seite

Einleitung 1

I. *Experimenteller Teil.*

1. Beschreibung der Apparatur 4
2. Die Arbeitstechnik 13
3. Das Versuchsmaterial 16
4. Die Methode der Gleichgewichtsversuche 18
5. Die erste Versuchsreihe 21
6. Die Temperaturkonstanz bei der ersten Versuchsreihe . . . 26
7. Die zweite Versuchsreihe 26
8. Die Temperaturkonstanz bei der zweiten Versuchsreihe . . 33

II. *Theoretischer Teil.*

9. Einleitende Betrachtungen 33
10. Die Thermodynamik des Gleichgewichtes nach Gibbs . . . 35
11. Die Theorie von Curie 42
12. Die Theorie des Kristallwachstums von G. Wulff 48
13. Die theoretischen Ausführungen von A. Ritzel 49
14. Ritzels Versuche zum Nachweis von Löslichkeitsunterschieden am Steinsalz 52
15. Schlußbetrachtungen 58

Einleitung

Die Vorgänge des Wachstums und der Auflösung eines Kristalles stehen in gesetzmäßigem Zusammenhang mit seinen Symmetrieeigenschaften: unter sonst gleichen Bedingungen ändert sich die Geschwindigkeit des Vorganges mit der Richtung und ist für gleichwertige Richtungen gleich.

Diese Erscheinung bedingt das Auftreten von bestimmten *Kristallformen*, deren Studium die Aufgabe der systematischen Kristallographie bildet. Die Ergebnisse dieses Studiums haben nicht nur beschreibenden Wert: sie bilden die wichtigste Grundlage für

ein Eindringen in das Wesen der kristallinen Materie, weil sie uns mehr als irgendeine andere physikalische Eigenschaft über die Symmetrieverhältnisse des Kristalles Aufschluß geben.

„Die *besondere* Bedeutung, welche die Kristallform für den Aufbau der Kristallphysik besitzt, liegt darin, daß dieselbe die *einfachste* und *anschaulichste* physikalische Wirkung der Konstitution der Substanz darstellt. Der Kristall bietet sie uns direkt dar, ohne daß wir ihn irgendwelchen äußeren Einwirkungen aussetzen, während die anderen Wirkungen dieser Art, z. B. thermische Dilatation oder dielektrische Influenz, zum Eintreten solche äußere Einwirkungen voraussetzen. Der Kristall zeigt sie ferner in der ganzen Vollständigkeit *mit einem Male*, während bei den anderen Wirkungen erst eine ganze Reihe von unabhängigen Messungen *zusammen* die Gesetzmäßigkeiten des Vorganges erkennen läßt.

Wenn wir nun jederzeit, um zu Aufschlüssen über die Konstitution und die inneren Kräfte der Materie zu gelangen, von Beobachtungen über deren physikalische Eigenschaften ausgehen müssen, so ist es nach Vorstehendem einleuchtend, daß bei der Lösung dieser Aufgabe für die *kristallisierte* Materie das Studium der Kristallform eine wesentliche Rolle spielen wird. Dabei ist es ein besonders glücklicher Umstand, daß diese *einfachste* und *anschaulichste* Wirkung der Konstitution zugleich auch so *mannigfaltig* und so *reich* ist, daß sie für einen fundamental wichtigen Teil dieser Aufgabe, nämlich für die Ableitung der Symmetriegesetze des physikalischen Verhaltens und für die darauf gestützte Unterscheidung und Klassifizierung verschiedener Arten von kristallisierter Materie, die *vollständigsten* Anhaltspunkte liefert.

Die Erfahrung zeigt nämlich, daß in bezug auf alle *übrigen* physikalischen Eigenschaften die Kristalle eine *kleinere* Zahl von in sich gleichartigen und voneinander verschiedenen Gruppen bilden, als in bezug auf die Gestalt. Hieraus schließt man, daß in der Kristallform die Eigenarten und die Unterschiede der Konstitution sich *vollständiger* ausgedrückt finden, als in den übrigen physikalischen Eigenschaften; ja man *beurteilt* direkt die Symmetrien dieser Eigenschaften und damit die geometrischen Gesetze der Konstitution nach den Symmetrien der Kristallformen, wobei (was im voraus gesagt werden mag) sich überaus einfache typische Züge derselben als ausreichend erweisen." (W. Voigt, Lehrbuch der Krystallphysik, S. 19 u. 20.)

Während das Studium der Kristallformen bereits eine große Vollständigkeit und Einheitlichkeit erlangt hat, ist über die *Ursachen* der Gesetzmäßigkeit in den Wachstums- und Auflösungserscheinungen eigentlich noch sehr wenig bekannt.

Über beide Gruppen von Erscheinungen liegen eine Reihe von Untersuchungen vor.

Obwohl nun die Annahme naheliegt, daß beim Wachstum und bei der Auflösung eines Kristalles die gleichen Regelmäßigkeiten seiner Struktur zum Ausdruck kommen, daß also beide Gruppen von Erscheinungen mit den gleichen Gesetzmäßigkeiten des Kristallbaues zusammenhängen, so hat man doch erst in der letzten Zeit angefangen, beide Gruppen von Erscheinungen unter *einem* Gesichtspunkt zu betrachten.[1])

Diese Betrachtung begegnete aber bis jetzt einer prinzipiellen Schwierigkeit, die darin besteht, daß über den Punkt, wo Wachstum und Auflösung sich berühren, noch große Unklarheit herrscht.

Es handelt sich um die Frage des *Gleichgewichtes* eines Kristalles mit seiner Lösung.

In der Literatur wird *erstens* vielfach angenommen oder als wahrscheinlich dargestellt, daß verschiedenwertige Kristallflächen eine verschiedene Löslichkeit haben; und zwar gilt diese Annahme als die plausibelste Erklärung für die Unterschiede in der Auflösungsgeschwindigkeit, die z. B. in den Ätzfiguren sehr deutlich hervortreten.

Zweitens wird ziemlich allgemein angenommen, daß ein Kristall nur dann mit seiner Lösung in Gleichgewicht sein kann, wenn er eine bestimmte Form hat, und zwar diejenige Form, bei der die Oberflächenenergie ein Minimum ist. Diese Anschauung fußt auf einem Aufsatz von P. Curie[2]) und wurde von G. Wulff[3]) auf die Wachstumserscheinungen übertragen.

Schließlich versuchte A. Ritzel[4]) diese beiden Annahmen zu vereinigen.

Beide Annahmen entbehren aber sowohl einer direkten experimentellen Prüfung als auch einer zureichenden theoretischen Begründung. Trotzdem spielen sie in der Literatur eine große Rolle, und die Deutung der Wachstums- und Auflösungserscheinungen kann kaum mit Erfolg in Angriff genommen werden, bevor die Frage des Gleichgewichts endgültig geklärt ist.

---

1) Siehe A. Johnsen, Wachstum und Auflösung der Kristalle, Leipzig 1910.

2) P. Curie, Bull. d. l. Soc. min. d. France, Bd. 8 (1885), 145. Auszug: Z. f. Krist. **12**, 651.

3) G. Wulff, Zeitschr. f. Krist. **34** (1901), 512.

4) A. Ritzel, Zeitschr. f. Krist. **49** (1911), 182.

Zu diesem Zweck wurde die vorliegende Untersuchung unternommen, in der zuerst die experimentelle, dann die theoretische Seite des Problems in Angriff genommen werden soll.

Die experimentelle Aufgabe besteht darin, zu untersuchen, wie ein Kristall sich in seiner genau gesättigten Lösung verhält.

Nach den obigen Annahmen wäre zu erwarten, daß es möglich sein muß, eine Konzentration der Lösung zu finden, bei der der Kristall in gewissen Richtungen wächst, und gleichzeitig in anderen Richtungen sich auflöst. Eine derartige Erscheinung wurde aber bis jetzt nie einwandfrei festgestellt.

Bei der Untersuchung dieser Frage wird es erwünscht sein, erstens Kristalle mit kristallographisch verschiedenwertigen Flächen in verschiedener relativer Ausdehnung, zweitens Kristalle von verschiedener Größe zu vergleichen.

Die erste experimentelle Schwierigkeit besteht darin, eine geeignete Konzentration der Lösung längere Zeit hindurch konstant zu halten.

Da die Löslichkeit sich im allgemeinen mit der Temperatur ändert, muß auch diese möglichst genau konstant gehalten werden. Darin besteht die zweite experimentelle Schwierigkeit.

Die Zuverlässigkeit des Resultates wird vor allen Dingen davon abhängen, mit welchem Grade von Genauigkeit es gelingt, diesen beiden Anforderungen zu genügen.

I. Experimenteller Teil.

1. Beschreibung der Apparatur.

Beim Studium der bisherigen Untersuchungen über Wachstum und Auflösung von Kristallen fiel mir das völlige Fehlen einer Arbeitsmethode auf, die es gestattet, in einer nicht besonders großen Flüssigkeitsmenge einen beliebigen Über- oder Untersättigungsgrad während längerer Zeit konstant zu halten. Alle bisherigen Versuche wurden so ausgeführt, daß die Konzentration sich während des Versuches kontinuierlich in einer Richtung änderte. Aber die Deutung der Erscheinungen wird dadurch sehr erschwert.

Daher gelang es bis jetzt kaum, einwandfreie Dauerversuche mit sehr geringer Über oder Untersättigung anzustellen.

In engem Zusammenhang hiermit steht die Tatsache, daß das Problem des Gleichgewichtes eines Kristalles mit seiner Lösung bis jetzt auf direktem Wege noch gar nicht in Angriff genommen wurde.

Es gelang mir, eine Methode auszuarbeiten, die diesen Ansprüchen genügt. Ausgangspunkt war ein von Dr. Krüger und Finke vor mehreren Jahren in Göttingen ausgearbeitetes Verfahren zur Züchtung von großen homogenen Kristallen. Dieses Verfahren wird von W. Voigt[1]) folgendermaßen beschrieben:

„Die dabei benutzten Vorrichtungen bestehen aus zwei Reservoiren R_1 und R_2, die durch zwei horizontale Röhren r_1 und r_2 in verschiedener Höhe zweifach verbunden sind; das ganze ringförmige System ist mit der Lösung der zu gewinnenden Substanz erfüllt. R_1 wird mit Hilfe eines umgewundenen Stromleiters erwärmt und enthält, in einem Beutelchen aufgehängt, das zu verarbeitende Material. Durch eine in R_2 arbeitende Turbine wird die bei der höheren Temperatur näherungsweise gesättigte Lösung in dauerndem schwachen Strome durch das untere Rohr r_1 hindurch nach R_2 gesaugt. Da die Röhre r_1 mit Hilfe eines von der Leitung gelieferten Wasserstromes dauernd gekühlt wird, so gelangt die Lösung in *übersättigtem* Zustande nach R_2. In dem letzteren Reservoir befindet sich, entweder auf Quecksilber schwimmend oder an einem feinen Faden aufgehängt, ein Kristallfragment, das als Keim für den zu züchtenden Kristall dient; an dieses setzt sich die aus der übersättigten Lösung ausfallende Kristallsubstanz ab. Durch das obere Rohr r_2 strömt die wieder nahezu gesättigte Lösung nach dem Reservoir R_1 zurück.

In dieser Anordnung dient die Vorrichtung zur Züchtung von Kristallen von Substanzen, die bei höherer Temperatur eine größere Löslichkeit besitzen, als bei tieferer; durch Vertauschung der Temperaturen der beiden Reservoire R_1 und R_2 ist sie natürlich auch im entgegengesetzten Falle anwendbar."

Hiermit ist also die Möglichkeit einer beliebig lang fortgesetzten Kristallisation aus einer beschränkten Menge des Lösungsmittels bei konstantem Übersättigungsgrad im Prinzip gegeben.

Nach demselben Prinzip muß es natürlich auch möglich sein Auflösungsversuche anzustellen, wenn man nämlich das Reservoir R_1 auf niedrigerer, das Reservoir R_2 auf höherer Temperatur hält (bei Substanzen, deren Löslichkeit bei steigender Temperatur abnimmt, natürlich umgekehrt).

Hieraus geht schließlich hervor, daß man auch einen Zustand

---

1) Lehrbuch der Kristallphysik, Seite 9. Eine besondere Veröffentlichung über diese Methode in der wissenschaftlichen Literatur ist mir nicht bekannt. Auf das Prinzip wurde von den Urhebern das Patentrecht erworben (Patentschrift Nr. 228246, vom 5. Nov. 1910).

realisieren kann, bei dem der Kristall sich dauernd in einem Strom von genau gesättigter Lösung befindet, und hiermit ist eine Methode zum Studium des Gleichgewichtes zwischen Kristall und Lösung gegeben.

Um nun mit Hilfe des skizzierten Prinzips eine genaue Meßmethode zu gewinnen, war es an erster Stelle notwendig, die beiden Reservoire sehr genau auf konstanten Temperaturen zu erhalten, da die von Krüger und Finke angewandte Heiz- und Kühlvorrichtung dazu nicht ausreicht.

Zu diesem Zweck habe ich die beiden Gefäße R_1 und R_2 in zwei nebeneinandergestellte Thermostaten eingebaut. Die einander zugekehrten Seitenwände sind an zwei Stellen durchbohrt um die Verbindungsröhren r_1 und r_2 durchzulassen. Die Anordnung ist in Figur 1 schematisch dargestellt. Die Gefäße R_1 und R_2 sind, ebenso wie der Turbinenrührer T, aus Glas; ihre Form ist aus der Figur ersichtlich. Das „Sättigungsgefäß" R_1 hat einen Durchmesser von 6,5 cm, das „Kristallisationsgefäß" R_2 von 5,5 cm. Beide sind 20 cm hoch. Die Verbindungsröhren sind in etwa 6 cm Entfernung voneinander angesetzt und haben einen inneren Durchmesser von 5 mm.

Um die Verbindungsröhren einführen zu können war es natürlich nötig, jedes Gefäß einzeln herzustellen und mit zwei Ansatzröhren zu versehen. Diejenigen des Gefäßes R_2 sind so lang, daß sie von dem einen Thermostaten durch die Bohrungen in den anderen hinüberreichen; sie werden durch vier Gummistopfen in der richtigen Lage gehalten. Das Gefäß R_1 ist mit Kupferdraht an einem senkrecht aufgestellten Messingstab befestigt, der von einem außerhalb des Thermostaten stehenden Stativ gehalten wird. Seine Ansatzröhren sind durch starkwandige Gummischläuche mit denen von R_2 verbunden.

Der Turbinenrührer T treibt die Flüssigkeit in der Richtung der Pfeile. Soll der auf dem Boden von R_2 befindliche Kristall wachsen, so wird R_1 auf eine Temperatur T_1, R_2 auf eine etwas niedrigere Temperatur T_2 gebracht (vorausgesetzt, daß die Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt, wie es bei den meisten Salzen der Fall ist). Dieser Zustand wird im folgenden stets als „positive" Temperaturdifferenz bezeichnet. (Ist T_1 niedriger als T_2, so wird die Temperaturdifferenz als „negativ" bezeichnet.) Die Lösung strömt von R_1, wo sie sich bei T_1 gesättigt hat, nach R_2 und ist dort in bezug auf T_2 übersättigt. Sie gibt einen Teil ihrer Über-

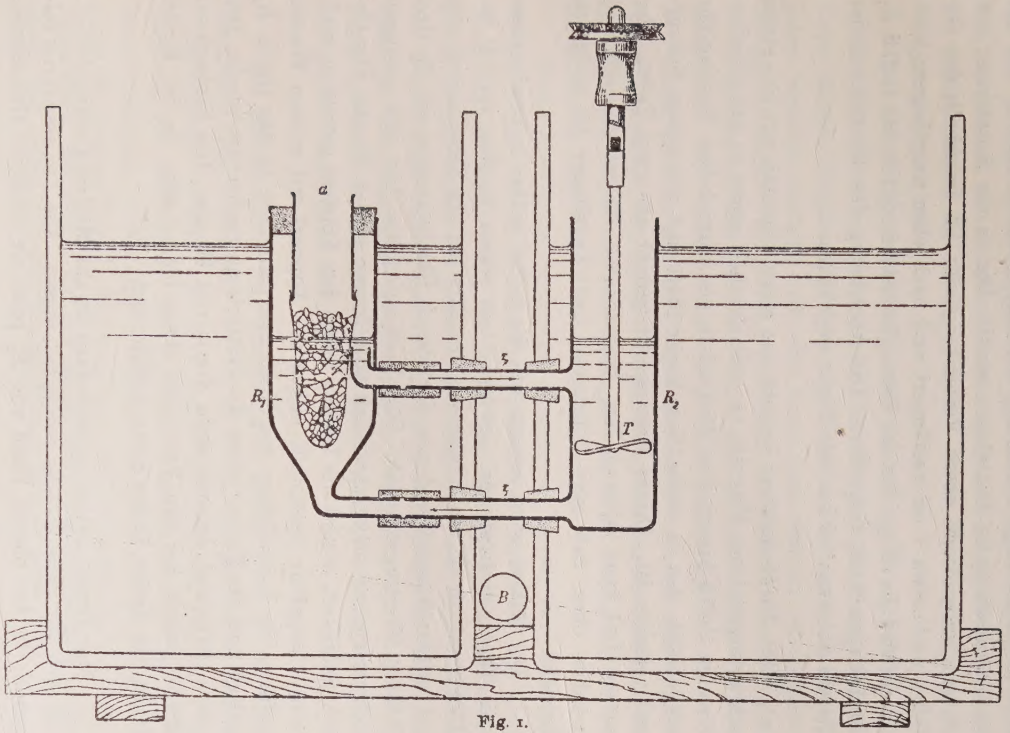


Fig. 1.

sättigung an den Kristall ab und strömt durch das untere Rohr[1]) nach R_1 zurück.

Das Gefäß R_1 läuft nach unten konisch zu. Hierdurch wird eine möglichst enge Berührung der zuströmenden Lösung mit der Reservesubstanz im Beutelchen erzielt. Das in die Seitenwand von R_1 eingeschmolzene obere Verbindungsrohr ist innerhalb des Gefäßes noch etwa 1 cm verlängert und nach oben umgebogen; hierdurch wird der Weg, den der Flüssigkeitsstrom durch das Gefäß R_1 zurücklegen muß, vergrößert. Die Anordnung des Beutels mit der Reservesubstanz ist aus der Figur ersichtlich.

Der *Turbinenrührer* besteht aus einem Glasstab mit vier etwas schräg angesetzten Flügeln; er paßt ziemlich genau in das zylinderförmige Gefäß hinein. Der Stiel ist in ein vernickeltes Messingrohr eingekittet, das in einem Kugellager läuft und mit einem Schnurrad versehen ist. Dieses Messingrohr besteht aus zwei Teilen; der untere Teil kann mitsamt dem eingekitteten Rührer abgeschraubt werden, ohne daß man Schnurrad und Kugellager zu entfernen braucht.

Der Rührer wird, ebenso wie die beiden später zu beschreibenden Thermostatenrührer, getrieben von einem kleinen 1/16 P. S.-Elektromotor, dessen Bewegung zunächst auf ein Schwungrad von 32 cm Durchmesser und von dort durch Übersetzungen auf die drei Rührer übertragen wird. Der Turbinenrührer hat mit geringen Schwankungen durchschnittlich 180 Touren in der Minute. Die Geschwindigkeit, womit die Lösung durch den Apparat getrieben wird, wurde ungefähr bestimmt, indem der Apparat mit reinem Wasser gefüllt, ein Kriställchen von Kaliumpermanganat in das Gefäß R_2 gelegt und das Fortschreiten der Rotfärbung beobachtet wurde. Der ganze Kreislauf dauerte etwa dreiviertel Minute. Die Umlaufszeit dürfte jedoch bei den Versuchen etwas länger sein, da der Beutel in R_1 bei dieser Probe nicht gefüllt war.

Der *Beutel* mit Reservesubstanz ist aus Müllergaze angefertigt, die sich für diese Zwecke vorzüglich eignet. Die Anordnung ist folgende: In den oberen Rand von R_1 paßt ein schwerer Gummiring,

1) Die Richtung des Herumströmens ist also bei mir umgekehrt wie bei Krüger und Finke. Dies hängt damit zusammen, daß bei mir nicht das Verbindungsrohr sondern das Kristallisationsgefäß gekühlt wird.

in dem ein 4 cm weites, oben und unten offenes Glasrohr steckt, das unten in die Öffnung des Beutels mündet. Der Beutel wird von einer ringsum anschließenden Gummischnur gehalten. Er kann also bei der Reinigung des Apparates leicht herausgenommen werden. Das Nachfüllen von Reservesubstanz geschieht ohne Herausnahme des Beutels durch das Rohr *a*, dessen obere Mündung mit einem Uhrglas zugedeckt ist.

Das Gefäß R_2 wird ebenfalls mit einem Uhrglas zugedeckt, das in der Mitte durchbohrt ist, um den Stiel des Rührers durchzulassen. Unter diesem Uhrglas liegt noch eine Scheibe Filtrierpapier, die bei jedem Versuch erneuert wird. Sie dient dazu, Spuren von Wasserdampf, die durch Verdunstung entstehen und sich an dem Uhrglas kondensieren, aufzusaugen, weil diese sich sonst zu einem Tropfen ansammeln und wieder in das Gefäß zurückfallen würden.

Diese einfache Art die Gefäße zuzudecken genügt, wie die Erfahrung bestätigt hat, um die Verdunstung auf ein Minimum zu reduzieren. Es bleibt ein sehr geringer und sehr konstanter Fehler übrig, der in folgender Weise kompensiert wird:

Wenn die Gefäße hermetisch geschlossen wären, so würde natürlich Gleichgewicht im Kristallisationsgefäß herrschen bei einer Temperaturdifferenz Null. Durch die Verdunstung herrscht tatsächlich in diesem Falle eine geringe Übersättigung. Gleichgewicht wird erst erreicht bei einer negativen Temperaturdifferenz, die nach den später zu beschreibenden Versuchen bei 27^0 ungefähr $0{,}06^0$ beträgt.[1]) Diese Korrektion muß also immer berücksichtigt werden, wenn es auf große Genauigkeit ankommt.

Die Thermostaten. Als Thermostaten dienen zwei 39 cm hohe Glaskästen (sog. Aquarien) von 26 × 26 cm Grundfläche, mit etwa 7 mm starken Wänden. Sie sind gefüllt mit Wasser, das, um Verdunstung zu vermeiden, mit flüssigem Paraffin überschichtet ist. Diese Glaskästen bilden eine vorzügliche Isolation und haben gleichzeitig den großen Vorteil, daß man nach allen Richtungen hindurchsehen kann. Sie sind 4 cm tief in ein Brett aus Eichenholz eingelassen und unten mit Filz abgedichtet, sodaß sie feststehen.

1) Diese Korrektion ändert sich etwas mit der Versuchstemperatur. Bei höherer Temperatur ist die Verdunstung stärker; dies wird aber beim Alaun zum Teil dadurch kompensiert, daß der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit mit der Temperatur ansteigt.

Die Heizung und Temperaturregulierung dieser Thermostaten machte zuerst große Schwierigkeiten. Es kommt nur Innenheizung in Betracht. Sie bietet große Vorteile: denn die Wärme wird bestens ausgenutzt und es kann eine große Genauigkeit der Temperaturkonstanz erzielt werden. Als Innenheizung wählte ich zuerst elektrische Lampen, die zum Schutz gegen das umgebende Wasser in dünne Glasmäntel eingeschlossen waren. Sie heizten vorzüglich, aber die genaue Regulierung machte Schwierigkeiten. Es wurden Regulatoren konstruiert, die durch einen schwachen Strom auf ein Relais wirkten. Diese Regulatoren wurden vielfach abgeändert, es gelang mir aber dabei nicht, eine genügend feine Regulierung, die längere Zeit hindurch einwandfrei funktioniert hätte, zu erreichen. Die Hauptschwierigkeit liegt in der Kontaktstelle.

Das Problem war gelöst, als es mir gelang, einen Gasbrenner für Innenheizung zu konstruieren, der sich vorzüglich bewährt hat. Die Regulierung konnte nun mittels Toluolregulatoren von der bekannten Form stattfinden.

Die Heizung. Der Gasbrenner besteht ganz aus Glas und hat folgende Gestalt (Fig. 2): Ein etwa 5 mm weites Rohr *a* ist seitlich in das 2,5 cm weite Mantelrohr *b* eingeschmolzen und bei *A* in eine starkwandige enge Spitze ausgezogen. Das Gas wird durch das Rohr *a* eingeleitet und brennt bei *A* mit einer feinen Stichflamme. An das Mantelrohr ist noch ein 1 cm weites Rohr *c* angesetzt zwecks Luftzufuhr. Da der Brenner bis *W* im Thermostatenwasser steht, werden die Wände des Mantelrohrs *b* so stark abgekühlt, daß das bei der Verbrennung entstehende Wasser an ihnen kondensiert und herunterläuft, um sich bei *C* anzusammeln. Um dieses Wasser zu beseitigen, verjüngt sich das Mantelrohr *b* nach unten in ein *Kapillarrohr d*, das, wie aus der Figur ersichtlich, viermal umgebogen ist, und bei *B*, außerhalb des Thermostaten, endet. Dieses Rohr, das vorher durch Ansaugen mit Wasser gefüllt wird, dient als *Heber* für das zu beseitigende Kondenswasser. Da dieses Rohr kapillar ist, *läuft es nicht aus*, wenn der Wasserzufluß im Mantelrohr aussetzt. Es ist bei *B* abgeschnitten in gleicher Höhe mit dem Punkte *D*, etwa 5 mm unterhalb der Ansatzstelle *C*.[1]) Setzt der Wasserzufluß aus (z. B. wenn man die Flamme

1) Die Entfernung *CD* darf nicht größer als etwa 5 mm sein; das Kapillarrohr muß von *C* bis an die erste Biegung mindestens 4 bis 5 cm lang sein. Ist das Rohr bei *B* zu lang, sodaß das Niveau *D* sich

abstellt), so bleibt das Wasser in dem ganzen Kapillarrohr stehen von *B* bis *D*. Fängt der Wasserzufluß wieder an, so setzt auch die Hebertätigkeit sofort wieder ein; bei *B* tropft genau soviel Wasser ab, als bei *D* zufließt. Das Niveau bei *D* bleibt also unter allen Umständen *automatisch* in gleicher Höhe. Das bei *B* abtropfende Wasser wird in einen untergestellten Trichter aufgefangen und abgeführt.

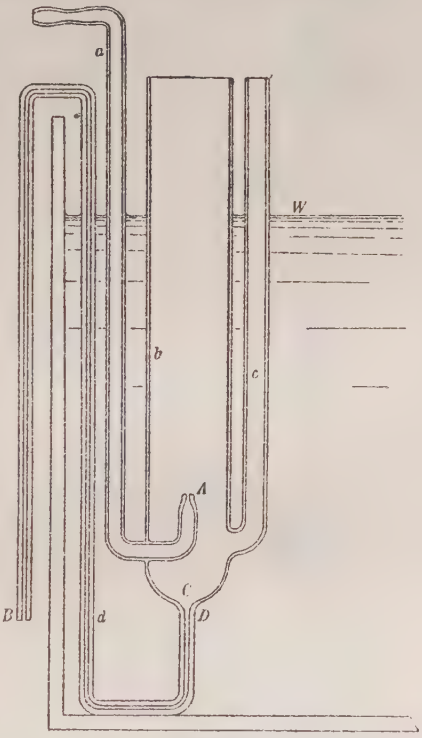


Fig. 2.

Dieser Brenner, der vom Glasbläser in der jeweilig gewünschten Größe angefertigt werden kann, hat sich ausgezeichnet bewährt. Die Flamme ist vollkommen gegen Zug geschützt und kann infolgedessen bis zu Stecknadelkopfgröße verkleinert werden ohne auszulöschen. Zweckmäßig werden die Röhren *b* und *c*, um das Einfallen von Staub usw. zu verhindern, noch mit Glashauben versehen, die seitlich offene Ansätze haben.

Der Brenner wird in den Thermostaten hineingestellt, wie aus der Figur ersichtlich ist und mittels Stativ und Klemmen festgehalten.

In dem 4 cm breiten Zwischenraum zwischen den beiden Thermostaten muß auch ein wenig geheizt werden, weil sonst die Verbindungsröhren r_1 und r_2, die hier eine kurze Strecke frei liegen, zu stark abgekühlt werden und sich infolgedessen namentlich in dem unteren Rohr kleine Kriställchen absetzen, die allmählich größer werden, und schließlich das Rohr verstopfen. Darum ist im Zwischenraum bei *B* (Figur 1) eine kleine elektrische Lampe horizontal aufgestellt, die durch Wider-

zu niedrig einstellt, so kann es vorkommen, daß Luftblasen mitgerissen werden, die sich im höchsten Teil des Hebers ansammeln, und zum Versagen der Vorrichtung führen. Überhaupt achte man stets genau darauf, daß sich im ganzen Kapillarrohr keine Luftblasen befinden.

stände so reguliert wird, daß in der Nähe der Röhren r_1 und r_2 ungefähr dieselbe Temperatur herrscht, wie in dem Thermostaten von R_1.

Die Temperaturregulierung. Für die Temperaturregulierung dienen ziemlich große Regulatoren von der bekannten Form (Figur 3).

Fig. 3.

Das Reservoir A ist 15 cm lang und hat einen inneren Durchmesser von 3 cm. Anstatt Toluol, das auf die Dauer zwischen Glas und Quecksilber „durchkriecht", enthält es konzentrierte Chlorkalziumlösung. Der Regulator ist mit einem Seitenansatz mit Feinstellschraube B versehen um die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Thermostaten bei den Versuchen je nach Bedarf variieren zu können. Solche Feinstellschrauben sind sehr bequem in der Handhabung, aber leider auf die Dauer nicht ganz zuverlässig. Als Material kommt nur Eisen in Betracht; dies rostet aber sehr leicht in Berührung mit Quecksilber. Infolgedessen wird die Schraube auf die Dauer undicht. Ich habe deswegen eine Zeitlang eine andere Konstruktion benutzt, die aber umständlicher in der Handhabung ist und zur scharfen Einstellung von kleinen Temperaturänderungen etwas Übung erfordert. Diese ist in Figur 4 dargestellt. H ist ein Dreiweghahn, der im Gebrauch so gestellt ist, daß der Weg $a—b$ offen, der Weg $a—c$ gesperrt ist. Um den Regulator auf eine andere Temperatur einzustellen, stellt man den Hahn H um ($a—c$ offen, $a—b$ zu) und läßt nun durch Erwärmen, resp. Abkühlen des Thermostaten etwas Quecksilber von a nach c oder von c nach a fließen.

Durch die beschriebene Kombination von Glasthermostaten, Innenheizung und sehr empfindlichen Regulatoren wurde eine außerordentlich genaue Temperaturkonstanz erreicht, wie aus den weiter unten zu beschreibenden Resultaten hervorgeht.

Die Temperaturmessung. Zur Temperaturmessung wurde in jedem Thermostaten ein Beckmannthermometer aufgestellt. Die beiden Thermometer wurden möglichst genau aufeinander geeicht und zur Ermittlung der absoluten Temperatur mit einem Normalthermometer verglichen.

Der Rührmechanismus. In jedem Thermostaten befindet sich ein Flügelrührer. Diese beiden Thermostatenrührer erhalten, ebenso wie der Turbinenrührer im Kristallisationsgefäß, ihren Antrieb von

einer mit Schnurrädchen versehenen horizontalen Achse, die in drei von Stativen gestützten Lagern ruht. Die Bewegung des Elektromotors wird zunächst auf das Schwungrad und von dort auf die horizontale Achse übertragen.

Es möge jetzt noch einmal kurz resumiert werden, wie der Apparat funktioniert:

Der untere Teil von R_2 ist der eigentliche Versuchsraum. Dieser wird während der ganzen Versuchsreihe auf konstanter Temperatur gehalten. Die Versuche finden also alle bei derselben Temperatur statt.

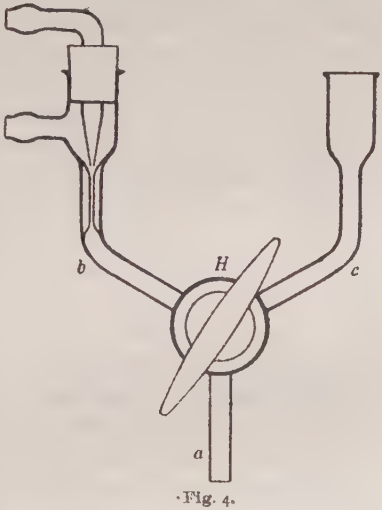


Fig. 4.

Der Kristall befindet sich auf dem Boden von R_2 und liegt in einem Flüssigkeitsstrom von konstanter Konzentration. Diese Konzentration kann beliebig geändert werden und zwar wird sie bedingt durch die Temperaturdifferenz, da die Lösung stets gesättigt ist in bezug auf die in R_1 herrschende Sättigungstemperatur T_1. *Das Gesamtsystem ist also in einem stationären Zustande.*

Vor Anfang der Versuchsreihe und nach jeder Änderung der Temperaturdifferenz muß natürlich gewartet werden bis die Lösung sich auf die neue Temperaturdifferenz „eingestellt" hat, d. h. diejenige Konzentration angenommen hat, die der neuen Sättigungstemperatur entspricht; der Zustand ist dann wieder stationär geworden.

2. Die Arbeitstechnik.

Der beschriebene Kristallisationsapparat ist geeignet für genaue Untersuchungen über die Wachstums- und Auflösungserscheinungen von Kristallen, sowie über das Gleichgewicht zwischen Kristall und Lösung. Als Versuchsmaterial kommen Stoffe in Betracht, deren Löslichkeit sich merklich mit der Temperatur ändert, also an erster Stelle leichtlösliche anorganische Salze. Ungünstig ist eine starke Neigung zur Keimbildung (wie sie z. B. bei Kochsalz auftritt), weil vermieden werden muß, daß sich aus der übersättigten Lösung spontan Kriställchen abscheiden.

Der zu untersuchende Kristall wird mit Kanadabalsam auf einen 26 × 26 mm großen Objektträger geklebt[1]) und auf den Boden des Kristallisationsgefäßes R_2 gelegt. Zur Erleichterung des Hineinlegens und Herausnehmens liegt dieser Objektträger nicht direkt auf dem Boden des Gefäßes, sondern auf einem mit der konvexen Seite nach oben liegenden Uhrglas, das in der Mitte ein Loch hat und oben flach abgeschliffen ist. Die Anordnung ist aus Figur 5 ersichtlich. Zum Hineinlegen und Herausnehmen des Objektträgers dient eine federnde Pinzette mit langen Glasarmen, die unten zum bequemen Greifen und Festhalten des Objektträgers hakenförmig umgebogen sind, wie Figur 6 zeigt.

Fig. 6.

Es handelt sich meist um ununterbrochene Versuchsreihen, wobei der Apparat also längere Zeit hindurch Tag und Nacht in Betrieb ist. Die Versuche schließen sich direkt aneinander an, indem jedesmal ein Kristall herausgenommen und sofort der nächste hineingelegt wird. Es ist wichtig, daß dieses Hineinlegen und Herausnehmen *schnell* geschieht, weil dabei der Turbinenrührer entfernt werden muß und die Lösung also einige Augenblicke stagniert. Es wurde daher folgende Versuchstechnik ausgebildet: 1. Uhrglas und Filtrierpapierscheibe, womit R_2 zugedeckt ist, werden entfernt. 2. Der Rührer wird abgeschraubt (wobei man das Schnurrädchen mit der Hand anhält) und in ein vorher bereit gestelltes Zylinderglas mit destilliertem Wasser gestellt. 3. Der Objektträger mit dem Kristall wird mit der Pinzette herausgenommen, die Pinzette ebenfalls in ein Zylinderglas mit destilliertem Wasser gestellt und der Kristall mit Josefpapier[2]) abgetrocknet. 4. Die Pinzette wird mit Josefpapier abgetrocknet und der neue Kristall in den Apparat gelegt. 5. Der Turbinenrührer wird mit Josefpapier abgetrocknet und an

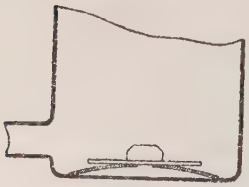


Fig. 5.

1) Bei den Versuchen zur Messung der Wachstumsgeschwindigkeit einer Fläche (die später veröffentlicht werden sollen), wird der Kristall so aufgeklebt, daß die betreffende Fläche möglichst parallel zum Objektträger liegt; ihre Verschiebung wird dann nach jedem Versuch durch Dickenmessung mit einem Sphärometer bestimmt.

2) Josefpapier ist ein weiches und sehr zähes Seidenpapier, das sich zum Abtrocknen von Kristallen und Glasgeräten vorzüglich eignet. Es ist in photographischen Handlungen käuflich.

seinen Platz geschraubt und R_2 wieder mit Filtrierpapierscheibe und Uhrglas zugedeckt.

Bei einiger Übung finden diese sämtlichen Manipulationen innerhalb von zwei bis drei Minuten statt. Es empfiehlt sich noch, Pinzette und Rührer vor dem Eintauchen in die Lösung ganz wenig anzuwärmen, damit sie keine spontane Kristallisation veranlassen.

Da die Versuche im allgemeinen mindestens einige Stunden dauern, hat die kurze Unterbrechung keinen Einfluß auf die Konzentration. Das Eintauchen und wieder Abtrocknen des Kristalles bedingt aber eine äußerst geringe Gewichtszunahme, die durch blinde Versuche bestimmt wurde. Sie betrug für die großen Kristalle *A* und *B* von der ersten Versuchsreihe (siehe Kapitel 5) 0,4 mgr.

Zur Beschaffung von Material für die Versuche werden aus der betreffenden Substanz durch sorgfältiges Umkristallisieren in Schalen bei Zimmertemperatur kleine möglichst klare Kriställchen hergestellt. Für manche Versuche können so gewonnene Kristalle direkt verwendet werden. Da es aber meist schwer ist durch Umkristallisieren einheitliche und klare Kristalle von mehr als wenigen Millimetern Durchmesser zu erhalten, so müssen größere Kristalle, wenn solche für Versuche erwünscht erscheinen, besonders hergestellt werden. Zu diesem Zwecke nun leistet der Kristallisationsapparat vorzügliche Dienste. Jedes der durch Umkristallisieren gewonnenen Kriställchen wird auf einen Objektträger geklebt und in den Kristallisationsapparat gelegt, dessen Temperaturen so eingestellt werden, daß im Kristallisationsgefäß eine geringe Übersättigung herrscht. Man kann den Kristall nun beliebig lange weiterwachsen lassen, wobei er vollkommen klar und homogen bleibt. Alle Unannehmlichkeiten, die bei der bisher üblichen Züchtung von Kristallen durch Verdunstung des Lösungsmittels auftreten, wie das Über- und Durcheinanderwachsen von verschiedenen Individuen, Trübungen und sonstige Anomalien fallen hier fort. Man kann den Kristall beliebig oft herausnehmen und wieder hineinlegen, ohne daß die Regelmäßigkeit des Wachstums dadurch gestört wird. Dies ist z. B. sehr wichtig für die Messung der Wachstumsgeschwindigkeiten der einzelnen Kristallflächen.

Mit Hilfe des Kristallisationsapparates ist es auch möglich, an einem Kristall beliebige kristallographische Flächen, die sonst nicht auftreten, weil ihre Wachstumsgeschwindigkeit zu groß ist, in beliebiger Größe hervorzubringen. Man schleift die gewünschten Flächen in annähernd richtiger Orientierung an und läßt den Kristall in dem

Apparat bei sehr geringer Übersättigung „ausheilen“. Die angeschliffenen Stellen heilen dann zunächst soweit aus, daß die entsprechenden *natürlichen* Kristallflächen entstehen. Man muß dies um so vorsichtiger vornehmen, je schneller die betreffende Fläche wächst. Ist die so hergestellte Fläche noch zu klein, so wiederholt man denselben Prozeß, indem man sie von neuem schleift (wodurch sie natürlich vergrößert wird), wieder ausheilen läßt, wieder schleift, und so weiter.

Vor jeder neuen Versuchsreihe wird der Apparat mit destilliertem Wasser durchgespült und dann eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung hineingegeben. Der Beutel wird mit Reservesubstanz gefüllt und R_2 auf die gewünschte Temperatur gebracht. Man bringt die Temperatur von R_1 auf eine geringe positive Temperaturdifferenz und läßt nun den Apparat einige Zeit laufen. Da die Lösung anfänglich bei Zimmertemperatur gesättigt war, dauert es einige Zeit bis sie ihre Konzentration auf die gegebenen Temperaturen eingestellt hat. Dieser Vorgang wird dadurch kontrolliert, daß man in R_2 einen gewogenen Kristall bringt, den man ab und zu herausnimmt und wieder wägt, bis er in gleichen Zeitabschnitten gleiche Gewichtszunahmen zeigt.

Ebenso braucht die Lösung nach jeder Änderung der Temperatur von R_1 einige Zeit, um sich auf die neue Temperaturdifferenz einzustellen. Diesem Umstande muß natürlich bei den Versuchen Rechnung getragen werden. Selbstverständlich ist diese Zeit um so kürzer, je kleiner die Temperaturänderung war.

3. Das Versuchsmaterial.

Bei den hier zu beschreibenden Versuchen wurde Kalialaun $K_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$ verwendet. Durch Umkristallisieren des „reinen“ Präparates von Kahlbaum wurden Kristalle von etwa 2 bis 8 mm Durchmesser erhalten; diese wurden zum Teil direkt verwendet, zum Teil wurden sie durch Wachsenlassen in dem Kristallisationsapparat bedeutend vergrößert.

Beim Umkristallisieren erhält man meist tafelförmig ausgebildete Oktaeder. Die Ecken und Kanten der oberen Oktaederfläche sind manchmal abgestumpft von Würfel- und Rhombendodekaederflächen (infolge der Konzentrationsströmungen, wie G. Wulff[1])

1) G. Wulff, Zeitschr. f. Krist. **34** (1901), 449.

auseinandergesetzt hat). Werden diese Kristalle in derselben Lage, in der sie in der Kristallisierschale lagen, aufgeklebt, so behalten sie beim Weiterwachsen im Kristallisationsapparat im Prinzip ihre Tafelform bei. Denn da sie nach unten nicht weiter wachsen können, ist das Wachstum in vertikaler Richtung nur halb so groß als in den entsprechenden anderen Richtungen. Diesen Typus, den wir als Typus I bezeichnen wollen, kann man also in folgender Weise beschreiben: man denke sich ein ideales Oktaeder parallel zu einer Oktaederfläche halbiert und die eine Hälfte mit der Schnittfläche auf den Objektträger aufgeklebt. Da alle Flächen (außer der aufgeklebten) sich beim Wachsen mit derselben Geschwindigkeit verschieben, bleibt die Gestalt eines solchen Kristalles dabei unverändert.

An einigen von den so erhaltenen großen Kristallen vom Typus I wurden nun noch in der oben beschriebenen Weise durch Abschleifen und Ausheilen Würfel- und Rhombendodekaederflächen erzeugt.

Ein anderer Typus, der als Typus II bezeichnet werden mag, wurde dadurch erhalten, daß Kristalle mit einer Würfelfläche aufgeklebt wurden. Läßt man einen Kristall in dieser Lage weiterwachsen, so entsteht natürlich ein halbes Oktaeder in der kristallographisch üblichen Aufstellung. Auch an Kristallen von diesem Typus wurden durch Abschleifen und Ausheilen Würfel- und Rhombendodekaederflächen erzeugt.

Schließlich erhielt ein Kristall noch eine andere Bearbeitung (Kristall C von der ersten Versuchsreihe):

Ein etwa 2 cm großer Kristall vom Typus I wurde auf einer Drehscheibe befestigt, und, nachdem die Ecken mit einer Feile und Schmirgelpapier abgestumpft waren, schließlich mit Hilfe von einem Meißel zu einer Halbkugel abgedreht, deren Radius ungefähr 5 mm betrug. Diese Halbkugel wurde nun in dem Kristallisationsapparat auf kurze Zeit ausgeheilt. Es entstand eine Kombination der nachfolgenden Flächenarten: {111}, {100}, {110}, {211}, {221}.

Die Breite der Würfelflächen dieses Kristalls ist etwa 4 mm, die der Rhombendodekaederflächen 2 mm; die Kanten der Oktaederflächen sind etwa 2,5 mm lang, die Breite der Ikositetraeder- und Triakisoktaederflächen beträgt etwa 0,5 mm.

Über die Löslichkeit von Alaun findet man in den physi-

kalisch-chemischen Tabellen von Landolt und Börnstein folgende Daten:

Temp.	gr. anhydr. Salz in 100 gr H_2O	gr. Hydrat in 100 gr H_2O	dc/dt
0^0	2,96	3,39	—
15^0	5,04	5,78	—
27^0	—	8,65	0,32
30^0	8,39	9,67	—
33^0	—	10,81	0,40
45^0	14,27	16,62	—
60^0	24,75	29,20	—

Die Werte für die Temperaturen 27^0 und 33^0 wurden durch Interpolation ermittelt, weil meine Versuche bei diesen Temperaturen stattfanden. Landolt und Börnstein geben die Löslichkeit in Grammen des anhydrischen Salzes pro 100 ccm an; ich habe diese Werte umgerechnet in Gramme des Hydrates. Endlich habe ich in der vierten Spalte die Änderung der Löslichkeit des Hydrates für 1^0 Temperaturänderung eingetragen.

4. Die Methode der Gleichgewichtsversuche.

Alaun kristallisiert aus rein wässeriger Lösung normalerweise in Oktaedern. Würfel- und Rhombendodekaederfläche haben beim Wachstum eine fünf- bis zehnmal so große Verschiebungsgeschwindigkeit, wie diejenige der Oktaederfläche.[1]) Alle andern Flächen haben wahrscheinlich noch größere Geschwindigkeiten, da sie noch viel seltener auftreten.

Nach den Anschauungen von Curie und G. Wulff würde das reine Oktaeder die „Gleichgewichtsform" darstellen. Sollte die größere Geschwindigkeit der andern Flächen auf Löslichkeitsunterschiede zurückzuführen sein, so müßten diese weniger löslich sein. Unsere experimentelle Aufgabe ist es also, zu untersuchen, ob solche Löslichkeitsunterschiede nachweisbar sind.

Zur Beantwortung dieser Frage wurden zwei Versuchsreihen, beide nach demselben Schema, angestellt, deren zweite das Ergebnis der ersten mit noch bedeutend größerer Genauigkeit bestätigte. Dieses Ergebnis lautet:

Die Löslichkeit des Alauns ist nach allen Richtungen gleich.

1) Nach vorläufigen Bestimmungen; genauere Messungen hierüber werden später veröffentlicht.

Die Methode beruht auf folgendem Gedankengang:

Während die Temperatur des Kristallisationsgefäßes R_2 bei allen Versuchen dieselbe bleibt, wird diejenige des Sättigungsgefäßes R_1, und somit die Temperaturdifferenz, bei den einzelnen Versuchen variiert. Nach jedem Versuch wird durch Wägen und durch Untersuchung am Goniometer kontrolliert ob der Kristall gewachsen ist oder sich aufgelöst hat. In dieser Weise werden zwei Werte für die Temperaturdifferenz gesucht, bei deren einem ein bestimmter Kristall gerade noch wächst, bei deren anderem er gerade anfängt, sich aufzulösen. Diese beiden Grenzwerte werden so nahe aneinander gerückt, wie die Genauigkeit der Methode es gestattet. Der Punkt, bei dem der Kristall mit der Lösung im Gleichgewicht ist, und der als „Nullpunkt" bezeichnet werden mag, muß also zwischen diesen beiden Grenzwerten liegen.

Nun ist es also die Frage: *erstens,* ob wir für reine Oktaederkristalle denselben Nullpunkt wie für Kristalle mit mehreren verschiedenen Flächenarten finden werden und *zweitens,* ob sich bei Kristallen mit verschiedenen Flächenarten der Fall realisieren läßt, daß gewisse Flächen wachsen oder unverändert bleiben, während andere Flächen gleichzeitig sich bereits auflösen.

Weder auf die eine noch auf die andere Weise zeigte sich ein Unterschied für verschiedene Flächenarten.

Über die Untersuchung der Kristalle ist folgendes zu bemerken:

1. *Oktaederkristalle.* Bei diesen gibt natürlich die Wägung unzweideutig Aufschluß darüber, ob der Kristall gewachsen ist oder sich aufgelöst hat; vorausgesetzt, daß eine meßbare Gewichtsänderung vorliegt. Es hat sich gezeigt, daß die Untersuchung am Goniometer[1]) ein noch viel schärferes Kriterium liefert. Bei Wachstum sind alle Flächen glatt und geben genaue Reflexe; die Kanten sind scharf. Ist der Kristall auch nur im Geringsten aufgelöst, so beobachtet man Ätzfiguren auf den Flächen und Abrundung der Kanten. Bei den kleineren Kristallen (2 bis 8 mm Durchmesser) wurde in dieser Weise manchmal Auflösung mit absoluter Sicherheit festgestellt in Fällen, wo noch keine meßbare Gewichtsänderung (Wägung bis auf 0,1 mgr) zu konstatieren war.

1) Diese Untersuchung wurde mit einem zweikreisigen Goniometer, das vom Mechaniker P. Stoe (Heidelberg) nach den Angaben von V. Goldschmidt gebaut ist, ausgeführt.

Die dreiseitigen Ätzgrübchen auf der Oktaederfläche von Alaun sind wohl allgemein bekannt. Sie erscheinen gegen die Kanten der Oktaederfläche um 60^0 gedreht, so daß jede Ecke eines Ätzgrübchens nach einer Kante des Kristalles weist.

Die Abrundung der Kanten ist manchmal schon mit dem bloßen Auge sichtbar. Am Goniometer läßt sie sich in folgender Weise sehr scharf feststellen:

Um die Kante k zwischen den beiden Flächen A und B zu untersuchen, stellt man die Zone AB parallel zum Horizontalkreis. Nun stellt man auf den Reflex der Fläche A ein unter Benutzung des Punktsignals. Dreht man nun den Horizontalkreis langsam bis die Fläche B einspiegelt, so beobachtet man, wenn die Kante k abgerundet ist, eine feine Lichtlinie, die die Reflexe von A und B verbindet. (Siehe Fig. 7.)

Fig. 7.

2. *Kombinationen.* Bei Kristallen mit verschiedenartigen Flächen gibt die Wägung nicht unzweideutig Aufschluß, denn wenn gewisse Flächen gewachsen und andere gleichzeitig aufgelöst wären, so würde dies sich aus der Gewichtsänderung natürlich nicht entscheiden lassen. Die Untersuchung am Goniometer muß hier den Ausschlag geben. Bei jeder einzelnen Fläche zeigt Auflösung sich durch Ätzfiguren und Verschwommenheit des Reflexes an. Weiter ist hier die Untersuchung der Kanten von der größten Wichtigkeit. Ist die Kante k zwischen zwei Flächen A und B kontinuierlich abgerundet, so sind die Reflexe von A und B wie oben beschrieben durch eine Lichtlinie verbunden, wie in Figur 7 angegeben ist. Sollte nun der Fall auftreten, daß von zwei benachbarten Flächen die eine aufgelöst und die andere gleichzeitig gewachsen oder unverändert geblieben wäre, so müßte die Kante immer noch scharf sein, und das Reflexbild müßte wie Figur 8 aussehen. Die Lichtlinie müßte von B ausgehen und in einiger Entfernung von A plötzlich aufhören. Dieser Fall ist nie beobachtet worden. Eine kontinuierliche Abrundung aber von A bis B beweist, daß nicht bloß die beiden genannten Flächen, sondern *die ganze Zone zwischen ihnen* sich aufgelöst hat.

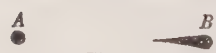


Fig. 8.

Die Ätzfiguren auf sämtlichen erwähnten Flächen von Alaun wurden neuerdings von H. Bauhans[1]) eingehend beschrieben. Meine eigenen Beobachtungen stimmen damit sehr gut überein.

1) H. Bauhans, Ätz- und Lösungsversuche am Alaun, Verhandl. d Naturhist.-Medizin. Vereins zu Heidelberg. N. F. Bd. XII, S. 319.

5. Die erste Versuchsreihe.

Bei der ersten Versuchsreihe wurden drei verschiedene Kristalle verwendet, die mit A, B und C bezeichnet seien. Sie wurden in der früher beschriebenen Weise auf Objektträger aufgeklebt.

Die Kristalle A und B sind Oktaeder vom Typus I. Beide hatten beim Anfang der Versuchsreihe ein Gewicht von ungefähr 0,75 gr (ohne Objektträger). Die Länge der Kanten, die die obere horizontal liegende Oktaederfläche begrenzten, war bei beiden ungefähr 12 bis 13 mm.

Der Kristall C wurde bereits früher beschrieben (siehe S. 17). Sein Gewicht betrug 0,462 gr (ohne Objektträger).

Die Temperatur von R_2 wurde eingestellt auf $26{,}89^0$ und während der ganzen Versuchsreihe konstant gehalten mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}01^0$. Die Genauigkeit der Temperaturregulierung wird weiter unten ausführlich besprochen werden. Die Temperatur von R_1 wurde zunächst $0{,}09^0$ höher als die von R_2 eingestellt und in der oben beschriebenen Weise abgewartet, bis der Zustand stationär geworden war. Jetzt wurde mit den Versuchen angefangen, die in Tabelle I zusammengestellt sind.

Bei jedem Versuch ist die jeweilige Temperaturdifferenz zwischen R_1 und R_2 in der dritten Spalte verzeichnet. Sie blieb konstant mit einem Fehler von $\pm 0{,}01^0$. Wo bei einem Versuch zwei Werte für die Temperaturdifferenz angegeben sind, bedeutet dies, daß die Temperatur von R_1 während dem betreffenden Versuch geändert wurde. Genaueres hierüber findet man weiter unten in der Tabelle der Temperaturablesungen.

Die Dauer jedes einzelnen Versuches geht aus den Daten der vierten Spalte hervor. Die Zeiten von 6 Uhr abends bis 6 Uhr früh sind durch *Unterstreichen der Minutenzahlen* gekennzeichnet.

Die Gewichtsänderung des Kristalles in Milligramm ist in der fünften Spalte angegeben (wobei Gewichtszunahme durch +, Gewichtsabnahme durch — bezeichnet ist). Vergleichbar sind aber erst die Gewichtsänderungen *pro Stunde*, die in der sechsten Spalte zu finden sind.[1])

Während der Versuche 1 bis 6 wurde die Temperaturdifferenz von $+ 0{,}09^0$ auf $0{,}00^0$ erniedrigt. Dementsprechend sinkt die Ge-

1) Bei der Berechnung der Zahlen der letzten Spalte wurde für den früher (S. 15) erwähnten Abtrocknungsfehler 0,4 mgr in Rechnung gebracht.

Tabelle I.

Nummer des Versuchs	Kristall	Temperatur-Differenz zwischen R_1 und R_2	Anfang und Ende des Versuchs			Gewichts-änderung in mgr	Gewichts-änderung pro Stunde in mgr
1	*A*	+ 0,09°	Sonnabend	11 Uhr	10	+ 112,1	+ 4,5
			Sonntag	11 Uhr	58		
2	*B*	+ 0,09°	Sonntag	12 Uhr	0	+ 33,3	+ 4,3
		+ 0,04°	Sonntag	7 Uhr	47		
3	*A*	+ 0,04°	Sonntag	7 Uhr	50	+ 33,4	+ 2,2
		0,00°	Montag	10 Uhr	55		
4	*B*	0,00°	Montag	11 Uhr	0	+ 35,5	+ 1,4
			Dienstag	11 Uhr	44		
5	*C*	0,00°	Dienstag	11 Uhr	46	+ 3,2	+ 1,0
			Dienstag	3 Uhr	0		
6	*A*	0,00°	Dienstag	3 Uhr	5	+ 9,6	+ 1,4
			Dienstag	9 Uhr	50		
7	*B*	0,00°	Dienstag	9 Uhr	55	+ 1,0	
		— 0,09°	Dienstag	10 Uhr	15		
8	*A*	— 0,09°	Dienstag	10 Uhr	20	+ 6,6	+ 0,5
			Mittwoch	12 Uhr	25		
9	*B*	— 0,09°	Mittwoch	12 Uhr	30	— 10,0	— 0,9
			Mittwoch	11 Uhr	15		
10	*A*	— 0,09°	Mittwoch	11 Uhr	20	— 3,5	— 0,3
		— 0,05°	Donnerstag	11 Uhr	45		
11	*B*	— 0,05°	Donnerstag	11 Uhr	47	+ 2,2	+ 0,2
			Donnerstag	9 Uhr	3		
12	*A*	— 0,05°	Donnerstag	9 Uhr	5	+ 0,9	+ 0,2
			Donnerstag	12 Uhr	4		
13	*C*	— 0,05°	Donnerstag	12 Uhr	7	+ 2,1	+ 0,2
			Freitag	12 Uhr	33		
14	*A*	— 0,05°	Freitag	12 Uhr	35	+ 1,6	+ 0,5
		— 0,07°	Freitag	3 Uhr	10		
15	*C*	— 0,07°	Freitag	3 Uhr	13	+ 0,4	
			Freitag	4 Uhr	10		
16	*A*	— 0,07°	Freitag	4 Uhr	13	+ 0,4	
			Freitag	4 Uhr	35		
17	*C*	— 0,07°	Freitag	4 Uhr	38	— 1,2	— 0,2
			Freitag	9 Uhr	25		

wichtszunahme in der letzten Spalte allmählich. In Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die Kristalle *A* und *B* ungefähr gleiche Oberflächen hatten, stimmen die Versuche 1 und 2 und ebenso 4 und 6 gut überein. Der Kristall *C* hatte eine etwas kleinere Oberfläche, dafür aber schneller wachsende Flächen als *A* und *B*. Infolgedessen zeigt Versuch 5 ungefähr dieselbe Zunahme wie 4 und 6.

Wie zu erwarten war, findet bei der Temperaturdifferenz $0{,}00^0$ noch eine geringe Zunahme statt (infolge der Verdunstung). Es handelte sich nun zunächst darum, festzustellen, bei welcher (negativen) Temperaturdifferenz der *Nullpunkt* für Oktaederkristalle liegt. Bereits früher war durch orientierende Versuche festgestellt, daß solche Kristalle sich bei $-0{,}1^0$ bereits deutlich auflösen. Der Nullpunkt muß also zwischen $0{,}0^0$ und $-0{,}1^0$ liegen.

Die Temperaturdifferenz wurde nun während des kurzen Versuchs 7 auf $-0{,}09^0$ gebracht. Versuch 8 zeigt, daß die Lösung etliche Stunden gebraucht hat, um sich auf die neue Temperaturdifferenz einzustellen, da das Gesamtergebnis dieses 14stündigen Versuchs noch Gewichtszunahme ist. Aber aus Versuch 9 geht hervor, daß der Nullpunkt doch schon überschritten ist.

Während des Versuches 10 wird die Temperaturdifferenz auf $-0{,}05^0$ gebracht und anfänglich findet noch eine geringe Abnahme statt; daß aber der Punkt $-0{,}05^0$ bereits wieder oberhalb des Nullpunktes liegt, geht unzweideutig aus den Versuchen 11 und 12 hervor. Die Versuche wurden absichtlich in der angegebenen Reihenfolge angestellt, damit kein Zweifel darüber möglich ist, daß die Lösung bei den Versuchen 11 und 12 sich tatsächlich auf die Temperaturdifferenz eingestellt hat. Wenn die Versuche bei $-0{,}09^0$ nicht zwischengeschaltet wären, könnte man vielleicht meinen, daß die Gewichtszunahme bei den Versuchen 11 und 12 etwa noch von der Übersättigung der früheren Versuche herrühre, die noch nicht ganz ausgeglichen wäre. Da nun aber bei den Versuchen 9 und 10 zweifellos *Untersättigung* herrschte, ist es einwandfrei bewiesen, daß der Punkt $-0{,}05^0$ bereits wieder oberhalb des Nullpunktes liegt.

Durch die Untersuchung am Goniometer wurden diese Ergebnisse vollständig bestätigt; nach den Versuchen 9 und 10 waren alle Flächen geätzt und alle Kanten abgerundet.

Versuch 13 zeigt, daß auch der Kristall *C*, der fünf verschiedene Flächenarten hat, bei $-0{,}05^0$ noch wächst. Daß dies für alle Flächen gilt, ist durch die Gewichtszunahme natürlich nicht

bewiesen. Es wurde aber durch die goniometrische Untersuchung sichergestellt. Sämtliche Flächen waren unversehrt und gaben tadellose Reflexe; alle Kanten waren vollkommen scharf. Während des nächsten Versuchs wurde nun auf $-0{,}07^0$ heruntergegangen. Dieser Versuch, der nur drei Stunden dauerte, zeigte noch eine winzige Zunahme. Die darauf folgenden kürzeren Versuche 15 und 16 liefern praktisch keine Gewichtsänderung, da die Zunahme von 0,4 mgr dem früher erwähnten Fehler des Abtrocknens entspricht. Nach dem jetzt folgenden Versuch 17, der fünf Stunden dauerte, zeigte der Kristall C eine entschiedene Gewichts*abnahme*. Bei der Untersuchung am Goniometer zeigte es sich, daß *sämtliche* Flächen geätzt und *sämtliche* Kanten abgerundet waren. Beide Erscheinungen waren übrigens schon mit bloßem Auge bemerkbar.

Durch diese Versuche ist der Beweis geliefert, daß der Alaun in bezug auf alle Richtungen in Gleichgewicht war mit der Lösung bei einem Werte der Temperaturdifferenz, der zwischen $-0{,}05^0$ und $-0{,}07^0$ liegt. Daß der Satz nicht bloß für die Flächen des Kristalles C, sondern überhaupt für alle Richtungen gilt, geht aus der Abrundung der Kanten hervor. Denn diese zeigt an, daß die ganzen Zonen zwischen je zwei Flächen gleichzeitig mit diesen angegriffen werden.

Die Genauigkeit, womit der Beweis durch diese Versuchsreihe geliefert wird, entspricht einem Fehler von höchstens $\pm 0{,}01^0$. Da die Genauigkeit der Temperaturregulierung bei dieser Versuchsreihe durch die gleiche Fehlergrenze bedingt war, wäre es zwecklos gewesen, die beiden Grenzwerte noch näher aneinander zu rücken. Dies wurde bei der später zu beschreibenden zweiten Versuchsreihe erreicht, nachdem es gelungen war, die Feinheit der Temperaturregulierung bedeutend zu vergrößern.

Inzwischen ist die Genauigkeit dieser ersten Versuchsreihe schon eine recht befriedigende. Aus den früher erwähnten Daten über die Löslichkeit von Alaun geht hervor, daß die Änderung der Löslichkeit pro Grad bei 27^0 ungefähr 0,3 % beträgt. Eine Fehlergrenze von $0{,}01^0$ entspricht also einem Konzentrationsintervall von 0,003 %.

Es soll nun Näheres über die Temperaturablesungen und die daraus sich ergebende Genauigkeit der Temperaturkonstanz mitgeteilt werden. Vorher aber scheint es mir erwünscht, einige Einwände zu beantworten, die vielleicht gegen obige Schlußfolgerungen gemacht werden könnten.

Es könnte die Frage gestellt werden, welche Sicherheit wir dafür haben, daß in den Gefäßen R_1 und R_2 immer genau die Temperaturen der sie umgebenden Thermostaten herrschen, da nur letztere bestimmt werden. Es kommen hierbei zwei mögliche Fehlerquellen in Betracht. *Erstens* wäre es möglich, daß die Lösung in den Gefäßen R_1 und R_2 durch Verdunstung und Ausstrahlung nach oben einen geringen Wärmeverlust erlitte, der eventuell nicht ganz von den Thermostaten ausgeglichen würde. *Zweitens* könnte darauf hingewiesen werden, daß eben das Herumströmen der Lösung einen dauernden Wärmetransport zwischen R_1 und R_2 darstellt. Dies würde eventuell zur Folge haben können, daß die Temperaturdifferenz tatsächlich kleiner wäre, als auf Grund der Thermometerablesungen angenommen wurde.

Gegen den ersten Einwand ist zu bemerken, daß der angedeutete Fehler, wenn vorhanden, für beide Gefäße in demselben Sinne und annähernd gleich groß sein würde, so daß der Wert der Temperatur*differenz* dadurch nicht beeinflußt werden würde.

Wenn der zweite Fehler tatsächlich nachweisbar existiert (was an sich schon unwahrscheinlich ist, da die Temperaturdifferenz bei den entscheidenden Versuchen so äußerst gering und der Weg, den die Lösung zurückzulegen hat, ziemlich lang ist), so würde die Folge sein, daß bei allen Versuchen die Temperaturdifferenz tatsächlich kleiner gewesen wäre, als in der Tabelle verzeichnet ist. Dies würde bedeuten, daß die beiden Grenzwerte $-0{,}05^0$ und $-0{,}07^0$ in Wirklichkeit etwas höher liegen, aber auf die Gültigkeit und Genauigkeit des Beweises hat dies offenbar keinen Einfluß. Sogar könnte dieser Fehler, wenn er überhaupt einen meßbaren Wert hätte, die Beweisführung nur noch strenger machen, da er bei $-0{,}05^0$ kleiner sein müßte als bei $-0{,}07^0$; die beiden Grenzen, zwischen denen der Gleichgewichtszustand für alle Richtungen liegt, würden dann noch näher aneinander rücken.

Schließlich wäre noch die Frage zu erörtern, ob die Lösung sich auch tatsächlich in R_1 völlig sättigt in bezug auf die dort herrschende Temperatur. Diese Frage ist entschieden zu bejahen. Wir haben schon wiederholt darauf hingewiesen, daß es nach jeder Änderung der Temperaturdifferenz einige Zeit dauert, bis der Gesamtzustand wieder stationär geworden ist, und diesem Umstande wurde auch bei den Versuchen gehörig Rechnung getragen. *Wenn* aber der Zustand stationär geworden ist, so braucht die Lösung in R_1 nur genau soviel Substanz aufzunehmen, wie sie in R_2 an den

Kristall abgegeben hat. Dieser Kristall hat aber eine verschwindend kleine Oberfläche im Verhältnis zu der enorm großen Oberfläche der Reservesubstanz im Beutel. Die geringe Konzentrationsabnahme, die die Lösung in R_2 erleidet wird also sicher *momentan* in R_1 wieder ausgeglichen. Ganz analog verhält es sich, wenn der Kristall in R_2 aufgelöst wird; die Lösung erhält dann in R_2 eine sehr geringe Konzentrationszunahme, die sie aber in R_1 *momentan* an die Reservesubstanz abgibt.

6. Die Temperaturkonstanz bei der ersten Versuchsreihe.

In der Tabelle II sind sämtliche Thermometerablesungen, die während der ersten Versuchsreihe stattfanden, eingetragen. Die in der ersten Spalte verzeichneten Wochentage sind identisch mit denjenigen von Tabelle I. Überhaupt ist die Tabelle II dazu bestimmt, ein deutliches Bild von den Temperaturverhältnissen während den Versuchen von Tabelle I zu geben, erstens in bezug auf die Genauigkeit der Temperaturkonstanz, zweitens in bezug auf die genauen Zeitpunkte, an denen die Änderungen der Temperaturdifferenz vorgenommen wurden. Die beiden Tabellen sind also Punkt für Punkt zu vergleichen.

In der zweiten Spalte sind die Temperaturablesungen des Thermostaten von R_2 eingetragen. Die absolute Höhe ist natürlich willkürlich und mußte vorher durch Vergleichen mit einem Normalthermometer ermittelt werden. Der Mittelwert $3{,}60^0$ entspricht $26{,}89^0$ Celsius. Auch wurden natürlich die beiden Beckmannthermometer genau verglichen.

Die Temperaturen von R_1 sind in der Tabelle nicht angegeben, dafür sind in der dritten Spalte gleich die Temperaturdifferenzen verzeichnet.

Die Tabelle II ist in Perioden von konstanter Temperaturdifferenz eingeteilt. Bei jeder Periode ist der Mittelwert angegeben. Wie man sieht ist der mittlere Fehler höchstens $\pm 0{,}01^0$.

Die Temperatur von R_2 war während der ganzen Versuchsreihe konstant mit einem mittleren Fehler von weniger als $\pm 0{,}01^0$

7. Die zweite Versuchsreihe.

Die zweite Versuchsreihe unterscheidet sich von der ersten durch größere Ausführlichkeit und namentlich durch größere Genauigkeit in der Temperaturregulierung. Die größere Ausführlichkeit besteht darin, daß mehrere verschieden gestaltete Kristalle

Tabelle II.

Zeit der Ablesung		Temperatur von R_2	Temperaturdifferenz
Sonnabend	10 Uhr 55	3,608°	+ 0,090°
	5 Uhr 30	3,595°	+ 0,095°
Sonntag	11 Uhr 30	3,609°	+ 0,091°
			Mittel: + 0,09° ± 0,00°
	1 Uhr 30	3,608°	+ 0,030°
	7 Uhr 30	3,600°	+ 0,058°
			Mittel: + 0,04° ± 0,01°
	11 Uhr 15	3,604°	+ 0,007°
Montag	10 Uhr 35	3,598°	0,000°
	3 Uhr 30	3,590°	+ 0,001°
	9 Uhr 50	3,614°	— 0,007°
Dienstag	11 Uhr 20	3,586°	+ 0,022°
	3 Uhr 15	3,615°	+ 0,005°
	8 Uhr 35	3,610°	— 0,004°
	9 Uhr 40	3,613°	— 0,018°
			Mittel: 0,00° ± 0,01°
	11 Uhr 30	3,615°	— 0,095°
Mittwoch	12 Uhr 15	3,598°	— 0,100°
	6 Uhr 15	3,599°	— 0,094°
	11 Uhr 0	3,598°	— 0,088°
			Mittel: — 0,09° ± 0,00°
	1 Uhr 50	3,595°	— 0,045°
Donnerstag	11 Uhr 30	3,588°	— 0,038°
	8 Uhr 40	3,607°	— 0,038°
	11 Uhr 45	3,622°	— 0,059°
Freitag	12 Uhr 20	3,609°	— 0,059°
	12 Uhr 30	3,604°	— 0,051°
			Mittel: — 0,05° ± 0,01°
	3 Uhr 0	3,604°	— 0,071°
	9 Uhr 30	3,612°	— 0,072°
			Mittel: — 0,07° ± 0,00°
		Mittel: 3,604° ± 0,007°	

verwendet wurden, deren Dimensionen zwischen 2 und 20 mm variierten, und daß der Nullpunkt wiederholt nach beiden Seiten überschritten wurde, um jeden Zweifel an die Zuverlässigkeit der Methode auszuschließen.

Die größere Genauigkeit der Temperaturregulierung wurde hauptsächlich dadurch ermöglicht, daß die Zimmertemperatur bei der zweiten Versuchsreihe weniger schwankte, als bei der ersten. Diese fand nämlich im September 1913 statt; der Unterschied zwischen Tag und Nacht war in der Zimmertemperatur schon sehr

bemerkbar. Die zweite Versuchsreihe dagegen wurde im Juli 1914 angestellt, bei sehr beständigem Sommerwetter. Die Zimmertemperatur schwankte zwischen 22° und 24° Celsius; in der Nacht fand fast keine Abkühlung statt. Infolgedessen funktionierte die Temperaturregulierung in geradezu idealer Weise: *Während die Schwankungen sich bei der ersten Versuchsreihe auf Hundertstel Grade beliefen, waren sie bei der zweiten kaum in den Tausendstel Graden bemerkbar!*

Zum Teil mag dieser Erfolg auch dadurch ermöglicht worden sein, daß die Regulatoren vor Anfang der zweiten Versuchsreihe einer sorgfältigen Reinigung und Prüfung unterzogen wurden. Die Quecksilberkuppe wird durch vom Leuchtgas mitgeführten Staub und durch darin enthaltenen Schwefelwasserstoff verunreinigt; dies macht sich nach mehrwöchentlichem Gebrauch bemerkbar. Die Quecksilberkuppe und die Glaswand müssen darum ab und zu mit Watte und Alkohol gereinigt werden. Weiter ist die Empfindlichkeit des Regulators in hohem Grade davon abhängig, ob die Glasspitze des Zuleitungsrohres genau zentrisch und in der richtigen Höhe in der trichterförmigen Mündung des kapillaren Teils bei *C* (siehe Fig. 3, S. 12) steht.

Die Versuche der zweiten Versuchsreihe fanden bei 32,90° Celsius statt. Um einen Thermostaten empfindlich regulieren zu können, muß seine Temperatur um einen gewissen Betrag höher wie die Zimmertemperatur sein. Darum konnte die frühere Temperatur von 27° Celsius bei der zweiten Versuchsreihe nicht innegehalten werden. Dementsprechend hat auch der Nullpunkt bei diesen Versuchen einen etwas anderen Wert[1]).

Es folgt jetzt eine kurze Beschreibung der bei dieser Versuchsreihe verwendeten Kristalle. Die dabei angegebenen Dimensionen sind in folgender Weise zu verstehen:

Als „Durchmesser" des Kristalles ist die Entfernung zwischen zwei parallelen Oktaederflächen bezeichnet. Hierbei ist zu bedenken, daß die Kristalle in der Richtung senkrecht zum Objektträger nur halb ausgebildet sind, wie Seite 17 erörtert worden ist. Man denke sich also den Kristall zunächst ideal ausgebildet mit den angegebenen Maßen und dann entweder parallel zur Oktaederfläche (Typus I) oder parallel zum Würfel (Typus II) halbiert. Die bei den Würfelflächen beziehungsweise Rhombendodekaederflächen angegebene

1) Vgl. die Fußnote S. 9.

Breite ist in der Zone Oktaeder-Würfel-Oktaeder beziehungsweise Oktaeder-Rhombendodekaeder-Oktaeder gemessen.

O. Typus II. Durchmesser 19 mm. Flächen: Oktaeder, Würfel (3 mm), Rhombendodekaeder (1 mm).

H4. Typus II. Durchmesser 15 mm. Flächen: Oktaeder, Würfel (8 mm), Rhombendodekaeder (6 mm).

H5. Typus II. Durchmesser 16 mm. Flächen: Oktaeder, Würfel (6 mm), Rhombendodekaeder (1 mm).

K2. Typus I. Durchmesser 5 mm. Flächen: Oktaeder, Würfel (1,5 mm), Rhombendodekaeder (1 mm).

K3. Typus I. Durchmesser 3 mm. Flächen: Oktaeder, Würfel (0,6 mm), Rhombendodekaeder (0,4 mm).

K4. Typus I. Durchmesser 5 mm. Flächen: Oktaeder, Würfel (1 mm), Rhombendodekaeder (0,5 mm).

K6. Typus I. Durchmesser 3 mm. Flächen: Oktaeder, Würfel (0,5 mm), Rhombendodekaeder (0,4 mm).

Die Versuche sind zusammengestellt in Tabelle III, die in derselben Weise eingerichtet ist, wie Tabelle I. In Tabelle III ist noch eine Spalte hinzugefügt, die sich bezieht auf die goniometrische Untersuchung. Bei jedem Versuch ist der Zustand des Kristalles vor und nach dem Versuch auf Grund der Untersuchung am Goniometer angegeben. Das Zeichen + bedeutet, daß der Kristall gewachsen, resp. ausgeheilt ist, das Zeichen — zeigt an, daß der Kristall durch Auflösung angegriffen ist. Auch bei dieser Versuchsreihe wurde *nie* eine Richtungsverschiedenheit in bezug auf Wachstum und Auflösung beobachtet. Das Zeichen + bedeutet *ausnahmslos*, daß *alle* Flächen glatt und *alle* Kanten scharf waren; das Zeichen — bedeutet *ausnahmslos*, daß *alle* Flächen geätzt und *alle* Kanten abgerundet waren.

Aus den Ergebnissen der goniometrischen Untersuchung in der letzten Spalte wird man sehen, daß öfters ein Kristall als ausgeheilt bezeichnet ist, der bei einem früheren Versuch geätzt war. In diesen Fällen wurde der betreffende Kristall in der Zwischenzeit in einem zweiten Kristallisationsapparat von derselben Konstruktion ausgeheilt. So ist z. B. der Kristall H4 nach Versuch 10 geätzt. Dieser Kristall wurde nun während der darauf folgenden Versuche in dem zweiten Apparat ausgeheilt und konnte bei Versuch 14 wieder von neuem verwendet werden.

Die Gewichtsänderung konnte nur bei den großen Kristallen O, H4 und H5 bestimmt werden. Bei den kleinen Kristallen K2,

Tabelle III.

Nummer des Versuchs	Kristall	Temp.-differenz zwischen R_1 u. R_2	Anfang und Ende des Versuchs	Gewichts-änderung in mgr	Gewichts-änderung pro Stunde in mgr	Untersuchung am Goniometer
1	H 5	+ 0,010°	23. Juli 3 Uhr 0			+
			23. Juli 10 Uhr 0	+ 78	+ 11	+
2	H 4	+ 0,010°	23. Juli 10 Uhr 3			+
		— 0,065°	24. Juli 11 Uhr 20	+ 36	+ 2,7	+
3	O	— 0,065°	24. Juli 11 Uhr 22			+
		— 0,074°	24. Juli 7 Uhr 15	+ 9,0	+ 1,1	+
4	H 4	— 0,074°	24 Juli 7 Uhr 20			+
			24. Juli 9 Uhr 55	+ 3,3	+ 1,1	+
5	O	— 0,074°	24. Juli 10 Uhr 0			+
		— 0,103°	24. Juli 12 Uhr 30	+ 3,4	+ 1,2	+
6	H 4	— 0,103°	24. Juli 12 Uhr 32			+
			25. Juli 9 Uhr 45	— 14,2	— 1,6	—
7	O	— 0,103°	25. Juli 9 Uhr 50			+
			25. Juli 3 Uhr 0	— 5,3	— 1,1	—
8	H 4	— 0,103°	25. Juli 3 Uhr 2			—
		— 0,097°	25. Juli 8 Uhr 37	— 6,5	— 1,2	—
9	O	— 0,097°	25. Juli 8 Uhr 42			+
			25. Juli 1 Uhr 50	— 4,1	— 0,9	—
10	H 4	— 0,097°	25. Juli 1 Uhr 53			+
			26. Juli 10 Uhr 25	— 10,0	— 1,2	—
11	O	— 0,097°	26. Juli 10 Uhr 30			—
		— 0,088°	26. Juli 7 Uhr 5	— 6,8	— 0,8	—
12	K 2	— 0,088°	26. Juli 7 Uhr 8	nicht		+
			26. Juli 11 Uhr 55	wägbar		—
13	O	— 0,088°	26. Juli 12 Uhr 0			—
		— 0,075°	27. Juli 11 Uhr 27	— 5,0	— 0,4	—
14	H 4	— 0,075°	27. Juli 11 Uhr 30			+
		— 0,067°	27. Juli 5 Uhr 48	+ 4,4	+ 0,7	+
15	K 4	— 0,067°	27. Juli 6 Uhr 0	nicht		+
			27. Juli 11 Uhr 0	wägbar		+
16	K 3	— 0,067°	27. Juli 11 Uhr 3	nicht		+
			28. Juli 7 Uhr 10	wägbar		+
17	K 4	— 0,067°	28. Juli 7 Uhr 13	nicht		+
		— 0,077°	28. Juli 4 Uhr 15	wägbar		—

Nummer des Versuchs	Kristall	Temp.-differenz zwischen R_1 u. R_2	Anfang und Ende des Versuchs	Gewichtsänderung in mgr	Gewichtsänderung pro Stunde in mgr	Untersuchung am Goniometer
18	K3	— 0,077°	28. Juli 4 Uhr 20	nicht		+
			28. Juli 9 Uhr 20	wägbar		—
19	H5	— 0,077°	28. Juli 9 Uhr 25			+
		— 0,063°	29. Juli 12 Uhr 15	+ 8,4	+ 0,5	+
20	K6	— 0,063°	29. Juli 12 Uhr 20	nicht		+
		— 0,082°	29. Juli 7 Uhr 15	wägbar		—
21	H5	— 0,082°	29. Juli 7 Uhr 20			+
			29. Juli 10 Uhr 25	— 1,1	— 0,5	—

K3, K4, und K6 fand keine meßbare Gewichtsänderung statt. Wachstum und Auflösung ließen sich hier trotzdem durch Beobachtung am Goniometer ohne Schwierigkeit feststellen. Hieraus ersieht man die große Wichtigkeit dieser Untersuchungsmethode.

Über die Genauigkeit der Beweisführung lehrt die Tabelle folgendes: Aus Versuch 4 geht hervor, daß bei — 0,074° noch Wachstum nach allen Richtungen stattfindet. Andererseits zeigen die Versuche 17 und 18 bei — 0,077° Auflösung nach allen Richtungen. Daß die Genauigkeit der Temperaturkonstanz es erlaubt, die Grenzwerte so nahe aneinander zu rücken, wird durch die weiter unten zu gebende Temperaturtabelle bestätigt. Die Fehlergrenze beträgt hier nur noch $\pm$ 0,0015°, was einem Konzentrationsintervall von 0,0006% entspricht. Nach Versuch 18 war die Beweisführung bereits vollständig, es wurden dann aber noch die Versuche 19, 20 und 21 zur nochmaligen Bestätigung des Gefundenen hinzugefügt. Namentlich Versuch 20 ist lehrreich. Da der Nullpunkt ungefähr in der Mitte zwischen Anfangs- und Endtemperatur dieses Versuchs liegt und die Temperaturdifferenz gleich nach Anfang des Versuchs erniedrigt wurde, kann die Lösung während der Dauer des Versuchs gerade Zeit gehabt haben den Nullpunkt zu überschreiten. Wenn überhaupt irgendwelcher Löslichkeitsunterschied nach der Richtung existieren würde, hätte dieser sich hier zeigen müssen, indem der Kristall sich nur nach gewissen Richtungen aufgelöst hätte. Weiter möge noch darauf hingewiesen werden, daß der Kristall H 5, dessen lineare Dimension ungefähr fünfmal so groß ist wie diejenige des

Tabelle IV.

Zeit der Ablesung	Temperatur von R_2	Temperaturdifferenz zwischen R_1 und R_2	
23. Juli 2 Uhr 30	2,600°	+ 0,010°	Mittel: + 0,010° ± 0,000°
23. Juli 5 Uhr 40	2,600°	+ 0,010°	
23. Juli 9 Uhr 55	2,604°	+ 0,009°	
23. Juli 10 Uhr 45	2,605°	— 0,065°	Mittel: — 0,065° ± 0,000°
24. Juli 11 Uhr 5	2,604°	— 0,065°	
24. Juli 12 Uhr 0	2,604°	— 0,074°	Mittel: — 0,074° ± 0,004°
24. Juli 7 Uhr 30	2,609°	— 0,080°	
24. Juli 9 Uhr 30	2,600°	— 0,068°	
24. Juli 12 Uhr 10	2,598°	— 0,100°	Mittel: — 0,103° ± 0,002°
24. Juli 1 Uhr 10	2,597°	— 0,102°	
25. Juli 9 Uhr 10	2,595°	— 0,103°	
25. Juli 10 Uhr 25	2,596°	— 0,104°	
25. Juli 3 Uhr 10	2,600°	— 0,108°	
25. Juli 4 Uhr 0	2,599°	— 0,099°	Mittel: — 0,097° ± 0,001°
25. Juli 4 Uhr 30	2,597°	— 0,097°	
25. Juli 8 Uhr 15	2,598°	— 0,098°	
25. Juli 9 Uhr 5	2,605°	— 0,099°	
25. Juli 1 Uhr 30	2,597°	— 0,097°	
25. Juli 2 Uhr 45	2,597°	— 0,097°	
26. Juli 9 Uhr 45	2,591°	— 0,091°	
26. Juli 10 Uhr 45	2,596°	— 0,096°	
26. Juli 11 Uhr 30	2,595°	— 0,087°	Mittel: — 0,088° ± 0,000°
26. Juli 3 Uhr 35	2,596°	— 0,088°	
26. Juli 5 Uhr 30	2,596°	— 0,088°	
26. Juli 7 Uhr 20	2,595°	— 0,087°	
26. Juli 11 Uhr 50	2,598°	— 0,088°	
26. Juli 1 Uhr 0	2,597°	— 0,074°	Mittel: — 0,075° ± 0,001°
27. Juli 11 Uhr 0	2,597°	— 0,076°	
27. Juli 12 Uhr 15	2,597°	— 0,067°	Mittel: — 0,067° ± 0,001°
27. Juli 3 Uhr 0	2,597°	— 0,067°	
27. Juli 6 Uhr 10	2,595°	— 0,065°	
27. Juli 10 Uhr 0	2,600°	— 0,068°	
28. Juli 7 Uhr 0	2,598°	— 0,066°	

Zeit der Ablesung	Temperatur von R_2	Temperaturdifferenz zwischen R_1 und R_2	
28. Juli 7 Uhr 45	2,598°	— 0,077°	
28. Juli 12 Uhr 0	2,598°	— 0,077°	
28. Juli 4 Uhr 55	2,598°	— 0,078°	Mittel: — 0,077° ± 0,000°
28. Juli 7 Uhr 10	2,598°	— 0,077°	
28. Juli 9 Uhr 15	2,598°	— 0,077°	
28. Juli 11 Uhr 0	2,598°	— 0,065°	Mittel: — 0,063° ± 0,002°
29. Juli 12 Uhr 10	2,600°	— 0,061°	
29. Juli 2 Uhr 45	2,600°	— 0,082°	
29. Juli 7 Uhr 0	2,600°	— 0,082°	Mittel: — 0,082° ± 0,000°
29. Juli 10 Uhr 20	2,600°	— 0,082°	
	Mittel: 2,599° ± 0,002°		

Kristalles K6, sich genau so wie jener verhält, wie aus den Versuchen 19 und 21 hervorgeht. Ein etwaiger Einfluß der Größe des Kristalles auf die Löslichkeit ist hier also ebensowenig nachweisbar wie ein Richtungsunterschied.

8. Die Temperaturkonstanz bei der zweiten Versuchsreihe.

Die Temperaturablesungen sind in Tabelle IV zusammengetragen, die genau in derselben Weise eingerichtet ist wie Tabelle II. Die Kristallisationstemperatur blieb während der ganzen Versuchsreihe konstant mit einer Genauigkeit von ± 0,002°. Auch der mittlere Fehler der Temperaturdifferenz in den einzelnen Perioden beträgt nur ein bis zwei Tausendstel Grad.

II. Theoretischer Teil.

9. Einleitende Betrachtungen.

Die im ersten Teil beschriebene experimentelle Untersuchung führte zu dem Ergebnis, *daß beim Alaun an Kristallen von 2 bis 20 mm Durchmesser keine Löslichkeitsunterschiede für verschiedene Richtungen nachweisbar sind.*

Die Verschiedenheit der Geschwindigkeit nach verschiedenen Richtungen beim Wachstum und bei der Auflösung kann also nicht durch solche Löslichkeitsunterschiede erklärt werden.

Das Ergebnis steht vollkommen im Einklang mit der thermodynamischen Theorie des Gleichgewichtes zwischen einem Kristall und seiner Lösung.

Die in der Einleitung erwähnten abweichenden Ansichten in der Literatur werden durch meine Experimente nicht bestätigt. Sie scheinen mir auch vom Standpunkte der Theorie unhaltbar zu sein, wie im Folgenden gezeigt werden wird.

Zunächst wollen wir die thermodynamische Theorie des heterogenen Gleichgewichtes und besonders ihre Anwendung auf in Lösung befindliche Kristalle näher betrachten.

Diese Theorie wurde von J. Willard Gibbs gegeben in seiner 1875—78 erschienenen, aber erst viel später berühmt gewordenen Abhandlung „On the equilibrium of heterogeneous substances".

Der bekannte Aufsatz von Curie[1]), in dem die Frage gestellt wurde, welchen Einfluß die Oberflächenenergie auf die Form eines in seiner Mutterlauge befindlichen Kristalles hat, erschien 1885. Daß Curie damals die Abhandlung von Gibbs nicht kannte, ist leicht verständlich, wenn man bedenkt, daß diese in einer wenig bekannten amerikanischen Zeitschrift erschienen war, und erst später durch van der Waals, Bakhuis Roozeboom, Planck, Ostwald u. a. in Europa bekannt wurde.[2])

Merkwürdigerweise wurde aber seitdem in der kristallographischen Literatur stets auf den Aufsatz von Curie und die daran anschließenden Betrachtungen von G. Wulff[3]) zurückgegriffen. Diese Anschauungen fanden allgemein Anklang, sie wurden bis in die letzte Zeit in der einschlägigen Literatur und in den meisten Lehrbüchern ohne Kritik wiedergegeben.

Dagegen wurde die Theorie von Gibbs bis jetzt noch nie richtig verwertet. Ich fand sie überhaupt nur einmal erwähnt und zwar in der „Kapillarchemie" von H. Freundlich. Dort heißt es S. 183:

„Gibbs hat die entsprechenden Überlegungen zuerst durchgeführt und gezeigt, daß durch die Werte der Grenzflächenspannung der Kristallflächen Bedingungen für die stabilen Größen- und Formverhältnisse

1) Vgl. S. 3.

2) Roozeboom benutzte sie zuerst 1887. Allgemein zugänglich wurde sie durch die 1892 unter dem Titel „Thermodynamische Studien" erschienene (jetzt vergriffene) deutsche Übersetzung von Ostwald. Sie liegt jetzt vor in den gesammelten Werken von Gibbs (The scientific papers of J. Willard Gibbs. London, New-York and Bombay, 1906, Vol. I).

3) Vgl. S. 3.

der Kristalle gegeben sind. Es muß nämlich im Gleichgewicht die Summe der Grenzflächenenergien $\sum \sigma . \omega$ für das Volum des Kristalls ein Minimum sein.

Curie hat diese Betrachtungen erweitert und mit Recht betont, daß der bekannte große Einfluß kleiner Zusätze auf die Wachstumsbedingungen der Kristalle dadurch bedingt ist, daß sie die Spannungen der Grenzflächen verändern und demgemäß adsorbiert werden."

Diese Darstellung entspricht nicht den Tatsachen. Die Betrachtungen von Curie haben mit der Theorie von Gibbs nichts zu tun; Curie ging von ganz anderen Voraussetzungen aus als Gibbs. Dies wird später näher ausgeführt werden.

Übrigens ist die Bemerkung über den Einfluß kleiner Zusätze bei Curie nicht zu finden. Man findet sie in der mehrfach erwähnten Arbeit von G. Wulff, der die Betrachtungen von Curie erweitert hat.

10. Die Thermodynamik des Gleichgewichtes nach Gibbs.[1])

In dem ersten Teil der oben erwähnten Abhandlung leitet Gibbs die allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen ab für ein System, das aus mehreren Stoffen in mehreren Phasen zusammengesetzt ist. Er findet die nachstehenden Gleichgewichtsbedingungen (Seite 65, O. 78), welche den Ausgangspunkt der Phasenlehre bilden:

1. Die Temperatur ist in allen Phasen gleich,
2. der Druck ist in allen Phasen gleich,
3. für jede einzelne Komponente hat das thermodynamische Potential μ in allen Phasen denselben Wert.

(Siehe Gibbs' Gleichungen 19, 20 und 21).

Von den weiteren Ausführungen interessiert uns zunächst die Behandlung der Frage, wie diese Bedingungen modifiziert werden, wenn wir die Kapillarkräfte in der Grenzschicht zwischen zwei homogenen Phasen mitberücksichtigen. Dies findet man Seite 219—225 (O. 258—265). In diesem Abschnitt kommt Gibbs zu dem äußerst wichtigen Resultat, daß die oben erwähnten Gleichungen für die Temperatur und die Potentiale der Komponenten sowohl in bezug auf die koexistierenden Phasen als auch auf die (nicht homogene) Grenzschicht ihre Gültigkeit behalten[2]). Auf Seite 223—225

1) Die angeführten Seitenzahlen beziehen sich auf die S. 34 erwähnte Ausgabe von Gibbs' gesammelten Werken; außerdem sind die entsprechenden Seitenzahlen der Ostwaldschen Übersetzung (mit O bezeichnet) hinzugefügt.

2) Die Gleichheit des Druckes in allen Phasen fällt hier fort.

(O. 264—265) finden wir eine nähere Betrachtung der Grenzschicht und die Einführung der Begriffe: Oberflächenenergie, Oberflächenmasse und (Seite 229, O. 270) Oberflächenspannung. Dann folgt der interessante Hinweis auf die Existenz von Fundamentalgleichungen zwischen diesen Größen, die den früher für homogene Phasen abgeleiteten Fundamentalgleichungen ganz analog sind.

Wie das vorliegende Problem vereinfacht wird, wenn die Trennungsfläche (dividing surface) zwischen zwei Phasen *eben* ist, findet man auf Seite 233—235 (O. 274—277) erörtert. Dies führt uns zu dem Fall, der uns hier interessiert, nämlich des Gleichgewichtes zwischen einem Kristall und seiner Lösung.

Die Behandlung dieses Problems bringt Gibbs auf Seite 320—323 (O. 376—378), aber für das Verständnis dieser Ableitung (zu der auch Seite 316—320, O. 371—375, zu vergleichen sind) und für die Definition und Berechtigung der eingeführten Begriffe ist das Studium der vorher angeführten Stellen unbedingt notwendig.

Ich will hier den Gedankengang der Ableitung kurz wiedergeben.

Gibbs betrachtet eine Fläche P, welche von anderen Flächen Q begrenzt wird (Fig. 9). Nun berechnet er die Energiezunahme für den Fall, daß die Fläche P sich eine Strecke dN verschiebt und stellt diese Energiezunahme gleich 0. Die Flüssigkeitsmenge wird so groß vorausgesetzt, daß die unendlich kleine Veränderung des Kristalles keinen Einfluß auf die Konzentration der Lösung hat.

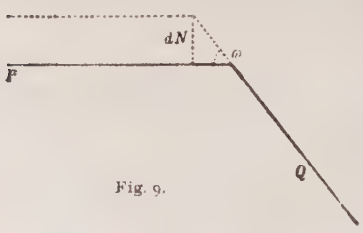


Fig. 9.

Sei σ die Kapillaritätskonstante der Fläche P, σ' diejenige einer angrenzenden Fläche Q, l die Länge der zwischen beiden befindlichen Kante, ω der Außenwinkel zwischen beiden Flächen. Die Größe der Fläche P sei S. Verschiebt sich nun die Fläche P um eine Strecke dN, so verliert sie an Ausdehnung einen Streifen $l \cot \omega \, dN$ und die Fläche Q gewinnt einen Streifen $l \operatorname{cosec} \omega \, dN$. Außerdem vermehrt sich die feste Phase um eine Substanzmenge $S dN$ auf Kosten der Lösung. Wir sind nun imstande, die totale Energieänderung zu berechnen, indem wir die Änderungen an den Kanten über sämtliche die Fläche P einschließenden Kanten summieren. Stellen wir diese Energieänderung gleich 0, so erhalten wir die Gleichgewichtsbedingung für die Fläche P. Ich schreibe diese

(indem ich etwas abweiche von der umständlichen Gibbs'schen Bezeichnungsweise) folgendermaßen:

$$(1) \qquad \mu_1 = \varepsilon - T\eta + pv + \frac{v\Sigma(\sigma' l \operatorname{cosec}\omega - \sigma l \cot\omega)}{S}$$

(Gibbs' Gleichung 665)

Hier bedeutet:

μ_1 das thermodynamische Potential des festen, resp. gelösten Stoffes,
T die Temperatur,
ε die spezifische Energie in der festen Phase,
η die spezifische Entropie in der festen Phase,
v das spezifische Volum in der festen Phase,
p den Druck *in der Flüssigkeit.*

Da μ_1 im Kristall denselben Wert haben muß wie in der Lösung, sagt diese Gleichung aus, daß der Ausdruck:

$$(2) \qquad \frac{v \cdot \Sigma(\sigma' l \operatorname{cosec}\omega - \sigma l \cot\omega)}{S}$$

für alle Flächen denselben Wert haben muß.

Es fällt nun zunächst auf, daß μ_1 denselben Wert hat, den man findet ohne Berücksichtigung der Kapillarität, *bis auf den eben erwähnten Ausdruck.* Denn nach der allgemeinen Gleichgewichtstheorie hat man:

$$(3) \qquad \mu_0 = \varepsilon - T\eta + pv$$

(Vgl. Gibbs' Gleichung 93[1]) auf Seite 87, O. 105).

Man kann für (1) also schreiben[2]):

$$(4) \qquad \mu_1 = \mu_0 + \frac{v\Sigma(\sigma' l \operatorname{cosec}\omega - \sigma l \cot\omega)}{S}.$$

1) Hierbei ist zu bemerken, daß in Gleichung 93 von Gibbs ε, η und v die *totale* Energie und Entropie und das *totale* Volum vorstellen, während diese Buchstaben im Text die entsprechenden *spezifischen* Größen bezeichnen.

2) Dies ist nicht streng richtig. In Gleichung (1) bedeutet p den Druck in der Flüssigkeit und dieser wird durch die Kapillarität etwas erhöht. Der zweite Term des rechten Gliedes von (4) muß daher eigentlich noch mit einem gewissen Faktor multipliziert werden, der

Hieraus ergibt sich folgendes:

1. Der Ausdruck (2) bildet die Korrektion zu dem Werte des thermodynamischen Potentials infolge der Oberflächenspannung. Dieser Ausdruck muß für alle Flächen gleich sein; dies liefert uns *die Bedingung für die Kristallform: der Ausdruck*

$$\frac{\Sigma(\sigma' l \operatorname{cosec}\omega - \sigma l \cot\omega)}{S} \tag{5}$$

muß unabhängig sein von der Wahl der Kristallfläche, die verschoben wird.

Diese Bedingung läßt sich, wie Gibbs zeigt, noch ein wenig anders ausdrücken:

Sei V das Volum des Kristalles und $\sum(\sigma.S)$ die Summe der Kristallflächen, jede multipliziert mit der zugehörigen Kapillarkonstante. Multiplizieren wir Zähler und Nenner von (5) mit dN, so können wir für diesen Ausdruck schreiben

$$\frac{d\Sigma(\sigma S)}{dV}. \tag{6}$$

Bei Gleichgewicht muß dieser Ausdruck unabhängig sein von der Wahl der Kristallfläche, die verschoben wird. Dies trifft nur zu, wenn $\sum(\sigma S)$ *bei konstantem Volum ein Minimum ist.*

2. Eine noch einfachere Formulierung für diese Bedingung erhalten wir durch folgende Betrachtung:

Wir ziehen aus einem Punkte C Lote auf die Kristallflächen. Die Länge dieser Lote sei h_1, h_2, h_3 usw. Nun ist

$$V = \tfrac{1}{3}\sum(h \cdot S) \quad \text{und} \quad dV = \sum(S \cdot dh)$$

also $$dV = \tfrac{1}{3} d\sum(h \cdot S) = \tfrac{1}{2}\sum(h \cdot dS).$$

---

für ein System aus *einer* Komponente (also für einen Kristall in seiner eigenen Schmelze) lauten würde:

$$\left\{1 + \frac{v_2}{v_1 - v_2}\right\}.$$

Hierin ist v_1 das spez. Volum der flüssigen, v_2 dasjenige der festen Phase. (Vgl. v. d. Waals-Kohnstamm, Lehrbuch der Thermodynamik I, S. 205). Für unsere weiteren Betrachtungen ist dies aber gleichgültig. Im Falle eines Kristalles in seiner Lösung ist diese Korrektion überhaupt zu vernachlässigen, weil v_1 (das spez. Volum der gelösten Substanz in der Lösung) dann groß ist gegen v_2.

Für den Ausdruck (6) können wir also auch schreiben

$$(7) \qquad \frac{\Sigma(\sigma \cdot dS)}{\frac{1}{2}\Sigma(h \cdot dS)}.$$

Dieser Ausdruck wird nur dann unabhängig sein von der Wahl der Fläche, die verschoben wird, wenn für jede Fläche die Senkrechte h proportional der Kapillarkonstante σ ist.

Hieraus geht hervor, daß die Bedingung für die Kristallform so ausgedrückt werden kann, *daß die Zentraldistanzen der Flächen proportional ihren Kapillarkonstanten sind.*

Hieraus ergibt sich die geometrische Lage des Punktes C innerhalb des Kristalles, die von vornherein unbestimmt war, von selbst. Legen wir alle Flächen des Kristalles durch einen Punkt C und richten auf jede Fläche eine Senkrechte auf, deren Länge proportional der Kapillarkonstante der betreffenden Fläche ist; schieben wir jetzt die Flächen parallel zu sich selbst so weit hinaus, daß sie durch die Endpunkte dieser Senkrechten gehen, so erhalten wir ein Modell der Gleichgewichtsform; hieraus ergibt sich die relative Lage des Punktes C.

3. Das *wichtigste* Ergebnis aus der Theorie von Gibbs ist aber folgendes:

In dem Ausdruck (2) steht im Zähler die Kantenlänge l, im Nenner aber S, die Größe der Kristallfläche. Folglich ist der Ausdruck umgekehrt proportional der linearen Dimension des Kristalles. Da μ_0 eine spezifische Energie, also unabhängig von der Größe des Kristalles ist, *so ergibt sich, daß der Ausdruck* (2) *bei zunehmender Größe des Kristalles gegen* μ_0 *verschwindet.*

Bei größeren Kristallen ist also der Einfluß der Oberflächenenergie auf das Gleichgewicht zu vernachlässigen.

Dieser Einfluß würde sich bemerkbar machen in der *Löslichkeit.* Nun hängt letztere Größe mit dem thermodynamischen Potential in folgender Weise zusammen:

Für das thermodynamische Potential des gelösten Stoffes in der Lösung kann man annähernd setzen[1]):

$$(8) \qquad \mu = RT \ln C + \text{Konstante},$$

1) Siehe z. B. J. J. van Laar, Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential (Braunschweig 1906), Seite 85. Für unsere Zwecke genügt die im Text gegebene Formel. Wir sehen also von allen möglichen Komplikationen, wie gegenseitige Beeinflussung der Komponenten, Assoziation und Dissoziation ab.

worin C die Konzentration der Lösung, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur vorstellt.

Für den Ausdruck (2) können wir schreiben:

$$\frac{F'}{r},$$

worin r die lineare Dimension des Kristalles und F' eine bestimmte Funktion von auf den Kristall bezüglichen Konstanten, also eine reine Zahl ist.

Ist nun C_1 die Konzentration der Lösung, die mit dem Kristall in Gleichgewicht ist und C_∞ die Konzentration einer Lösung, die mit einem unendlich großen Kristall in Gleichgewicht wäre, so können wir für (4) unter Berücksichtigung von (8) schreiben:

$$RT \ln C_1 = RT \ln C_\infty + \frac{F'}{r}.$$

Hieraus ergibt sich:

$$C_1 = C_\infty \cdot e^{\frac{1}{RT} \cdot \frac{F'}{r}}$$

oder, wenn wir $\frac{F'}{RT} = F$ stellen,

$$C_1 = C_\infty \cdot e^{\frac{F}{r}}. \tag{9}$$

Für $r = 0$ wird $C_1 = \infty$, für $r = \infty$ wird $C_1 = C_\infty$.

Aus der exponentiellen Form der Funktion geht hervor, daß der Einfluß des Gliedes

$$e^{\frac{F}{r}}$$

äußerst schnell abnimmt.

Hierüber liegen einige experimentelle Bestimmungen vor. Hulett[1]) bestimmte die Löslichkeit von feinem Kristallpulver von Gips und Baryumsulfat. Er fand für Gipsteilchen, deren Radius mit dem Mikroskop zu etwa 0,0003 mm bestimmt wurde, eine Löslichkeit von 18,2 Millimol pro Liter. Teilchen vom Radius 0,002 mm hatten bereits die *normale* Löslichkeit von 15,33 Millimol pro Liter. Ähnliche Daten fand er für Baryumsulfat.

In Fig. 10 ist die Löslichkeitskurve für Gips nach den obigen Daten dargestellt unter Zugrundelegung der Formel (9).

Auf der Abszissenachse ist die Teilchengröße in $\frac{\text{mm}}{1000}$, auf der Ordinatenachse die Löslichkeit in Millimol aufgetragen.

1) Z. f. phys. Ch. 37 (1901), 385.

Die Gestalt dieser Kurve ist nun nach Formel (9) für alle Stoffe gleich. Es ändern sich von Stoff zu Stoff nur die Maßeinheiten des Diagramms.

Wir sehen hieraus, daß es für alle Stoffe ein Gebiet der Korngröße gibt, in dem die Löslichkeit merklich von der Oberflächen-

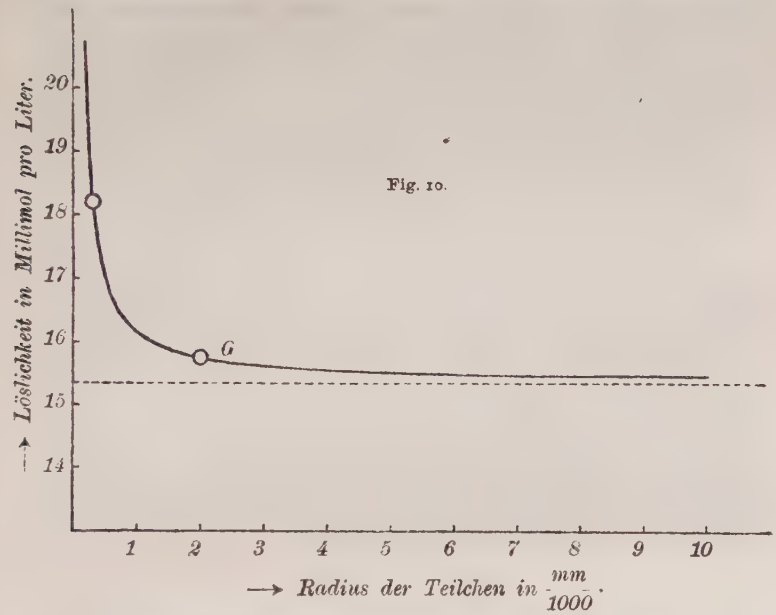


Fig. 10.

spannung beeinflußt wird, und ein Gebiet, in dem diese Abhängigkeit praktisch verschwindet. Die Grenze G, oberhalb deren letzteres der Fall ist, liegt bei Gips und Baryumsulfat bei der Größenordnung von 0,002 mm. Hier ist also der Wert von

$$e^{\frac{F}{r}}$$

praktisch bereits $= 1$ zu stellen.

Für andere Stoffe ist kaum zu erwarten, daß die Grenze G bei erheblich größeren Dimensionen liegt. *Jedenfalls erscheint ein Einfluß der Oberflächenenergie als ausgeschlossen bei Kristallen, die für kristallographische Untersuchungen über Wachstum und Auflösung der einzelnen Kristallflächen in Betracht kommen,* denn solche müssen doch wohl einen Radius von mindestens etwa 1 mm haben. Der Faktor F könnte also noch bis 500 mal so groß sein, wie er bei

Gips ist, ohne daß er bei diesen Untersuchungen in Betracht käme Außerdem ist zu bemerken, daß in der Natur Kristalle vorkommen von mehreren Zentimetern, ja sogar von mehreren Dezimetern Ausdehnung, deren Kristallform zeigt, daß das Wachstum hier nach denselben Gesetzen stattgefunden hat, wie bei kleineren, im Laboratorium erzeugten Kristallen. Diese Gesetze des Wachstums können also auf keinen Fall auf die Kapillartheorie zurückgeführt werden.

Wir können das Ergebnis der Theorie von Gibbs folgendermaßen zusammenfassen:

Bei mikroskopischen und submikroskopischen Kristallen hat die Oberflächenenergie einen meßbaren Einfluß auf die Löslichkeit. Solche Kristalle können nur mit einer Lösung in Gleichgewicht sein, wenn ihre Form dem Minimum der Oberflächenenergie entspricht.

Bei makroskopischen Kristallen ist dieser Einfluß praktisch nicht vorhanden. Das Gleichgewicht dieser Kristalle ist in bezug auf die Kristallform ***indifferent.***

Dieses Ergebnis besagt, daß die Anwendung der unter 1 und 2 (Seite 38 und 39) besprochenen Bedingung für die Kristallform keine praktische Bedeutung hat. Darum ist es auch gleichgültig, daß der Satz von Curie formell mit dieser Bedingung übereinstimmt. Diese Übereinstimmung veranlaßte offenbar Freundlich zu der Meinung, daß die Betrachtungen von Curie im wesentlichen mit dem Resultat von Gibbs identisch seien.

11. Die Theorie von Curie.

In einem 1885 erschienenen kurzen Aufsatz „Über die Bildung der Kristalle und über die Kapillarkonstanten ihrer verschiedenen Flächen" diskutierte P. Curie die Frage, welchen Einfluß die Oberflächenenergie auf die Kristallform hat. Seine Ansichten wurden von G. Wulff in einer 1901 erschienenen Arbeit auf das Wachstum der Kristalle angewendet.

Diese Ausführungen fanden überall Anklang und wurden bis jetzt in der Literatur immer wieder zitiert und als einwandfrei dargestellt, ohne daß sie je auf ihre Gültigkeit geprüft wurden.

Eine nähere Betrachtung derselben erscheint deshalb erwünscht. In Anbetracht der Wichtigkeit des Problems und der allgemeinen Verbreitung der Curieschen Ansichten[1]) empfiehlt es

1) Man findet sie in sämtlichen seit 1901 erschienenen einschlägigen Lehrbüchern.

sich, seinen Aufsatz hier in möglichst genauer Übersetzung wiederzugeben:

„In seiner Theorie über die Kapillarerscheinungen von Flüssigkeiten geht Gauss aus von der Hypothese der zentralen Kräfte für die intermolekularen Wirkungen; er nimmt an, daß die Molekeln nur in äußerst geringen Entfernungen aufeinander wirken; schließlich bringt er das Gesetz der virtuellen Geschwindigkeiten in Anwendung.

Er betrachtet die virtuellen Arbeiten, die von den Kapillarkräften herrühren, als gegeben durch die Abgeleitete von einer gewissen Funktion, und er zeigt, daß ein Teil der Termen dieser Funktion nur von dem Volum der Flüssigkeit abhängt, während ein anderer Teil proportional der Oberfläche ist.

Man kann diese Betrachtungen heutzutage elementarer und dabei auch allgemeiner wiedergeben, ohne daß es notwendig wäre, die Hypothese der zentralen Kräfte zu benutzen. Was im folgenden gesagt wird, wird nicht nur auf eine Flüssigkeit, sondern auf jeden Körper anwendbar sein, der ohne Änderung seines Wesens und seines Volums deformierbar ist.

Betrachten wir einen solchen Körper, und berücksichtigen wir keine anderen äußeren Kräfte als die Kapillarkräfte, so ist die innere Energie die gleiche für alle Volumelemente, die genügend weit von der Oberfläche entfernt sind; an der Oberfläche dagegen befindet sich eine dünne Übergangsschicht; die Volumelemente dieser Schicht haben eine mittlere Energie, welche erheblich abweicht von jener der inneren Teile. Hieraus ergibt sich, daß ein Teil der totalen Energie proportional der Oberfläche ist.

Deformiert der Körper sich, so bleibt die Volumenergie konstant und die totale Energie ändert sich proportional der Änderung der Oberfläche.

Die für die Trennungsfläche zweier Medien charakteristische Kapillarkonstante A ist die Energiemenge, die man aufwenden muß, um die Trennungsfläche um eine Einheit zu vergrößern.

Wenn der Körper allen Kräften, außer den Kapillarkräften, entzogen ist, so wird die Trennungsfläche, da das System einem Energieminimum zustrebt, sich möglichst verkleinern, und der Körper wird somit die Kugelform annehmen.

Wenn der Körper begrenzt ist von verschiedenen Flächen S, S_1, S_2, usw., deren Kapillarkonstanten A, A_1, A_2, usw. sind, so wird diejenige Form stabil sein, bei der der Ausdruck $AS + A_1 S_1 + A_2 S_2 + \ldots$ usw. ein Minimum ist."

Bis hierher ist nichts wesentliches einzuwenden. Aber ein solcher deformierbarer Körper, der von verschiedenen Flächen mit verschiedenen Kapillarkonstanten begrenzt wäre, ist uns nicht bekannt.

Auf einen Kristall ist Obiges *nicht* anwendbar: Während eine Flüssigkeitsmenge im allgemeinen sofort diejenige Gestalt annimmt, die ihr die Form des Gefäßes, die Schwerkraft und die Oberflächenspannung vorschreiben, ohne dabei ihr inneres Wesen zu ändern, weil die Teile der Flüssigkeit gegeneinander leicht beweglich und beliebig verschiebbar sind, verhält ein Kristall sich ganz anders. Er behält jede Form, die wir ihm durch Zerschneiden, Brechen oder sonstige Bearbeitung erteilen, bei, ohne das geringste Bestreben zu zeigen, seine Oberfläche zu verkleinern. Um einen Kristall merkbar zu deformieren, müssen wir erhebliche Kräfte aufwenden, und findet eine Deformation statt, so entstehen dadurch Spannungen, durch die der innere physikalische Zustand des Kristalles bedeutend geändert wird.

Dies alles würde nun auch Curie gewiß zugegeben haben. Er knüpft aber an das Vorhergehende eine Betrachtung, die auf eine ganz andere Frage hinausläuft, welche mit der Einleitung von Curie gar nichts zu tun hat. Er fährt nämlich fort:

„Betrachten wir jetzt einen Kristall in seiner gesättigten Mutterlauge und *nehmen wir an, daß gewisse Teile sich auflösen und sich auf andere Teile absetzen,*[1]) so ist der Kristall in dieser Weise deformierbar, ohne daß weder er noch seine Mutterlauge in ihrem Wesen oder Volum geändert werden. Vernachlässigt man die winzig kleine Arbeit der Schwerkraft, so ist nur die Energie der Trennungsfläche von Kristall und Lösung variabel und die am meisten stabile Form wird diejenige sein, für welche die Summe der Oberflächenenergien die kleinstmögliche ist.

Zu jeder Flächenart muß eine besondere Kapillarkonstante gehören, denn wenn dies nicht der Fall wäre, so würde der Kristall in seiner Mutterlauge danach streben die Kugelgestalt anzunehmen.

Die vorherrschende Form muß diejenige sein, die gegeben ist durch die Flächenarten mit den kleinsten Kapillarkonstanten.

Ausgehend von diesen Voraussetzungen können wir nun eine Reihe von Problemen lösen."

Dieser Abschnitt knüpft scheinbar an das Vorhergehende an durch einen Mißbrauch des Wortes „deformierbar". Indem Curie annimmt, daß bei einem in seiner Mutterlauge befindlichen Kristall „gewisse Teile sich auflösen und sich auf andere Teile absetzen", und den Kristall in diesem Sinne als deformierbar bezeichnet, gebraucht er dieses Wort in einem ganz anderen Sinne als vorher.

1) Von mir kursiviert. Verf.

Aus welchem Grunde und in welcher Weise die Kapillarkräfte *diesen* Vorgang veranlassen sollten, ist aus dem Vorhergehenden absolut nicht einzusehen und wird von Curie auch nicht näher erklärt.

In der Tat ist seine Annahme nichts anderes als eine verhüllte Fragestellung, zu deren Beantwortung ganz andere Voraussetzungen gehören, als die von Curie erwähnten. Er hat dies anscheinend auch gefühlt, obwohl er sich hierüber nicht ganz klar geworden sein mag.

Nachdem er nämlich seine Theorie auf einige Beispiele angewendet hat, auf die hier nicht näher eingegangen zu werden braucht, fährt er fort:

„Die obenstehende Theorie ermöglicht es also, eine ganze Reihe von Fragen zu beantworten; sie fußt ausschließlich auf allgemeinen Prinzipien der Wissenschaft, und da sie keine speziellen Annahmen einführt, liefert sie uns keine bestimmte Vorstellung über den Mechanismus der Kristallbildung. Jede spezielle physikalische Theorie, die versuchen wird diesen Mechanismus zu erklären, wird an erster Stelle nicht in Widerspruch sein dürfen mit dieser allgemeineren Theorie.

Die Theorie sagt aus, daß alle Kristalle in einer gesättigten Mutterlauge sich zu einem einzigen Kristall vereinigen müssen; sie regelt die relativen Ausdehnungen der verschiedenen Flächen eines und desselben Kristalles; sie zeigt die Existenzmöglichkeit auch der kleinsten Flächen einer vollkommen stabilen Form.

Zum Schluß wollen wir immerhin einige Einschränkungen bezüglich der Anwendung der vorhergehenden Theorie machen.

Wenn ein Kristall sich bei konstanter Temperatur in seiner gesättigten Mutterlauge befindet, so ist es ohne weiteres klar, daß er seine Form nicht ändern wird, wenn diese bereits die stabile ist; aber wird der Kristall sich spontan deformieren, wenn er eine *andere* Form besitzt? Dies scheint wahrscheinlich, kann aber nur durch das Experiment entschieden werden.

Es ist gewiß, daß der Kristall derjenigen Form zustrebt, die dem Energieminimum entspricht, und daß er jede ihm gebotene Gelegenheit benutzen wird, diese zu erreichen; aber es ist nicht gesagt, daß der Kristall dazu in seiner Mutterlauge aus sich selbst imstande ist.

Jedesmal wenn man das Prinzip der maximalen Arbeit anwendet auf ein System, dessen Mechanismus nur unvollständig bekannt ist, muß man die Frage stellen, ob nicht irgend ein Anstoß, irgend eine kleine Vorarbeit nötig ist, um die große Arbeitsleistung, die man aus der Theorie berechnet hat, möglich zu machen. Wir wissen z. B., daß ein Gegenstand, der auf einem Tisch liegt, nicht ohne weiteres auf die Erde zu fallen braucht, und daß eine große Anzahl von exothermen chemischen Reaktionen nicht von selbst eintreten.“

Die Frage, die Curie konsequenterweise hätte stellen müssen, wäre folgende gewesen:

Welchen Einfluß hat die Oberflächenenergie auf das Gleichgewicht eines Kristalles mit seiner Lösung? Ist dieser Einfluß etwa derart, daß er bei einem Kristall von willkürlicher Form Löslichkeitsunterschiede hervorruft, sodaß der Kristall sich an gewissen Stellen auflöst, an anderen wächst, bis eine bestimmte Gleichgewichtsform erreicht ist?

Zu der Beantwortung dieser Frage sind aber die von Curie vorausgeschickten Voraussetzungen nicht geeignet.

Betrachten wir diese Voraussetzungen etwas näher:

Die Kapillartheorie von Laplace[1]) (1806) und Gauss[2]) (1830) behandelt das *mechanische* Gleichgewicht einer Flüssigkeitsmenge. Andere als mechanische Gleichgewichte hätten nach den damaligen Kenntnissen nicht behandelt werden können, weil die beiden Hauptsätze der Thermodynamik noch nicht aufgestellt waren.

Dieser Theorie entnimmt Curie das Ergebnis, daß eine sich selbst überlassene Flüssigkeitsmenge diejenige Form annimmt, bei der die Oberflächenenergie ein Minimum ist. Dieses Ergebnis ist aber auf Kristalle nicht anwendbar, erstens weil die Teile eines Kristalles nicht frei gegeneinander verschiebbar sind, sodaß durch Deformation Spannungen entstehen, zweitens weil erfahrungsgemäß bei makroskopischen Kristallen die Oberflächenspannung viel zu schwach ist, um meßbare Deformationen hervorzurufen.

Für das Problem von Laplace und Gauss reicht das mechanische Energiegesetz (Prinzip der virtuellen Geschwindigkeiten) aus, weil es sich hier um einen Fall handelt, wo nur *eine* Energieart im Spiel ist, die deswegen bei Gleichgewicht ein absolutes Minimum haben muß.[3])

Mit diesen Voraussetzungen ist aber für die von Curie betrachtete Frage nichts zu erreichen. Die analoge Frage nach dem Einfluß, den die Kapillarkräfte auf das Gleichgewicht einer Flüssigkeit mit ihrem Dampfe haben, wurde von Laplace und Gauss überhaupt nicht gestellt und hätte auch nach den damaligen Kenntnissen

1) Siehe z. B. v. d. Waals, die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, Bd. I, S. 14—19 und v. d. Waals-Kohnstamm, Lehrbuch der Thermodynamik, Bd. I, S. 207—223.

2) Siehe Ostwalds Klassiker Nr. 135.

3) Siehe Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, 3. Aufl., S. 77, § 107.

nicht beantwortet werden können, weil die Behandlung der *heterogenen* Gleichgewichte den ersten *und den zweiten* Hauptsatz der Thermodynamik erfordert.

Außerdem reichen die *kinetischen* Annahmen von Laplace und Gauss nicht aus, um von dem Einfluß der Kapillarität auf die Dampfspannung Rechenschaft zu geben.[1]) Die Flüssigkeiten wurden damals noch als unzusammendrückbar angesehen. Bei dieser Voraussetzung würde man, auch bei Anwendung des zweiten Hauptsatzes, keine Dampfspannungserhöhung für kleine Tropfen ableiten können.

In diesem Sinne denkt auch Curie offenbar nicht an eine Erhöhung der Löslichkeit eines Kristalles infolge der Oberflächenspannung. Von diesem Standpunkt vollkommen konsequent sagt er: „nehmen wir an, daß gewisse Teile sich auflösen und sich auf andere Teile absetzen, so ist der Kristall in dieser Weise deformierbar, ohne daß er *noch seine Mutterlauge* in ihrem Wesen oder Volum geändert werden."

Am Schluß der Abhandlung aber zweifelt er selber, ob dieser Vorgang nun auch eintreten wird; und mit Recht, denn der geschilderte Vorgang würde (bei der genannten Voraussetzung) offenbar dem zweiten Hauptsatz widersprechen, weil er mit einer Erhöhung der freien Energie (auf Kosten der Temperatur) anfangen müßte. Hierzu würde in der Tat ein „Anstoß" nötig sein.

Die Sache liegt aber wesentlich anders, wie uns aus der Gibbs'schen Behandlung des Problems bekannt ist.

Die Löslichkeit ist *nicht* unabhängig von der Oberflächenspannung, sondern wird durch sie erhöht [wie aus Formel (9) hervorgeht], und zwar die *des ganzen Kristalles.*

Entspricht die Kristallform nicht dem Minimum der Oberflächenenergie, so wird sein thermodynamisches Potential zu groß, und dies muß theoretisch veranlassen, daß der Kristall anfängt sich aufzulösen. Dieser Vorgang entspricht dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, bedarf also nicht eines Anstoßes. Praktisch aber hat die ganze Frage nur Bedeutung für mikroskopisch kleine Kriställchen; *bei makroskopischen Kristallen von willkürlicher Form tritt in Berührung mit gesättigter Lösung keine Formveränderung auf, nicht weil es an einem Anstoß fehlt* — wie Curie meinte —, *sondern*

1) Siehe v. d. Waals-Kohnstamm, Lehrbuch der Thermodynamik, Bd. I, S. 216.

weil hier der Einfluß der Oberflächenenergie auf das Gleichgewicht so klein ist, daß er praktisch keine Rolle mehr spielt. Der thermodynamische Zustand eines solchen Kristalles ist nur unendlich wenig verschieden von dem desselben Kristalles in der Gleichgewichtsform. Das Gleichgewicht ist hier in bezug auf die Kristallform indifferent.

12. Die Theorie des Kristallwachstums von G. Wulff.

Im vorigen Kapitel wurde die Unhaltbarkeit der Theorie von Curie gezeigt. Hiermit werden auch die von G. Wulff[1]) an diese Theorie geknüpften Betrachtungen hinfällig.

Es wurde früher betont, daß Curie selbst bezweifelt, ob der von ihm gedachte Vorgang, „daß gewisse Teile sich auflösen und sich auf andere Teile absetzen," tatsächlich eintreten kann; er fragt sich, ob dazu vielleicht ein Anstoß nötig wäre.

Wulff geht — obwohl er die betreffenden Stellen der Curie-schen Abhandlung zitiert — auf diese Frage mit keinem Worte ein. Er setzt stillschweigend voraus, daß ein Kristall *beim Wachstum* in jedem Augenblick — sozusagen automatisch — diejenige Form annimmt, die dem Minimum der Oberflächenenergie entspricht. Denn nachdem er gezeigt hat, daß bei einer solchen Form die Zentraldistanzen der Kristallflächen sich verhalten wie ihre Kapillarkonstanten[2]), fährt er unvermittelt fort[3]):

„Hieraus ziehen wir einen für die ganze Untersuchung sehr wichtigen Schluß. Lenken wir unsere Aufmerksamkeit auf ein Polyeder, welches sich aus dem Kristalle nach Verlauf einer Zeiteinheit nach dem Anfang des Wachstums ausgebildet hatte. Es ist klar, daß die Länge der Normalen, die vom Wachstumsanfange auf die Flächen des Polyeders gezogen sind, die Wachstumsgeschwindigkeiten dieser Flächen angeben. Aber da nach dem eben bewiesenen die Länge der Normalen den Kapillaritätskonstanten proportional sind, so schließen wir hieraus, *daß die Wachstumsgeschwindigkeiten der Flächen eines Kristalles proportional den Kapillaritätskonstanten dieser Flächen in bezug auf die Mutterlauge sind.*

1) Zeitschr. f. Krist. **34** (1901), 512.

2) Wir haben diesen Satz bereits als eine Folge aus der Formel von Gibbs kennen gelernt. Wulff leitet ihn aus dem Minimumsatz von Curie ab. Der von ihm gegebene Beweis ist übrigens unrichtig, wie H. Hilton (Zentr. Bl. f. Min. 1901, 753) zeigte. Später wurde der Satz noch einmal bewiesen von H. Liebmann (Z. f. Krist. **53** (1914), 171).

3) A. a. O. S. 521.

Indem wir die theoretischen Ansichten von P. Curie weiter entwickeln, kommen wir somit zu dem Schlusse, daß wir durch die Messung der relativen Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallflächen zugleich die relative Größe der Kapillaritätskonstanten dieser Flächen in bezug auf die Mutterlauge, in welcher der Kristall wächst, messen."

Diese Schlußfolgerung erscheint schon vom Standpunkte der Theorie von Curie sehr bedenklich. Sie beruht auf der stillschweigenden Voraussetzung, daß nicht bloß das Curiesche Formgleichgewicht sich einstellt, sondern daß es sich in jedem Stadium des Wachstums *unendlich schnell* einstellt. Denn sonst könnte die Geschwindigkeitsverteilung beim Wachstum nicht ausschließlich durch das Streben nach minimaler Oberflächenenergie bedingt sein. Dies wäre aber nur dann zu erwarten, wenn die Minimumform sich in gesättigter Lösung auch unendlich schnell einstellen würde, und dies wird von Curie eben bezweifelt.

Nun ist aber, wie wir gesehen haben, das Streben nach minimaler Oberflächenenergie bei makroskopischen Kristallen praktisch gleich Null, weil der thermodynamische Zustand hier praktisch unabhängig von der Form ist. Dies ist natürlich ebensogut der Fall, wenn die Lösung übersättigt ist. Die Oberflächenenergie kann also auf das Wachstum ebensowenig einen meßbaren Einfluß ausüben, als auf das Gleichgewicht.

Wir wissen erfahrungsmäßig, daß die Geschwindigkeit des Wachsens nach verschiedenen Richtungen eine sehr verschiedene ist. Diese Erscheinung kann aber mit einem Streben nach minimaler Oberflächenenergie nichts zu tun haben. Für ihre Erklärung fehlt uns bis jetzt jeder Anhaltspunkt, wie denn überhaupt bestimmte Vorstellungen über den Mechanismus der Wachstums- und Auflösungserscheinungen bis jetzt vollständig fehlen.

13. Die theoretischen Ausführungen von A. Ritzel.[1])

Der Einfluß der Oberflächenenergie auf die Löslichkeit wurde, wie wir gesehen haben, von Curie und G. Wulff nicht erkannt. Dieser Einfluß setzt sich zusammen aus zwei Faktoren; es sind:

1. der Einfluß der Kristall*form*,
2. der Einfluß der *Größe* des Kristalles.

1) Die Krystalltracht des Chlornatriums in ihrer Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Zeitschr. f. Krist. **49** (1911), 152. Den theoretischen Teil der Abhandlung findet man Seite 182—192.

Der zweite Faktor, der in analoger Weise bei der Dampfspannung kleiner Flüssigkeitstropfen auftritt, wurde von Hulett gemessen und von Ostwald, später in etwas anderer Weise (und richtiger) von Freundlich thermodynamisch abgeleitet.

Freundlich[1]) denkt sich einen isothermen Kreisprozeß zwischen zwei kugelförmigen Teilchen von den Radien r_1 und r_2. Eine Substanzmenge dm wird von der einen Kugel zu der anderen gebracht und eine entsprechende Menge durch Verdampfung zur ersten Kugel zurückbefördert. Die spezifische Dichte der Substanz sei γ. Ersetzt man nun die Dampfspannungen durch die Sättigungskonzentrationen (unter Zugrundelegung der Gesetze der verdünnten Lösungen), so erhält man für die Löslichkeit eines Teilchens vom Radius r

$$C = C_\infty \cdot e^{\frac{1}{\gamma \cdot RT} \cdot \frac{2\sigma}{r}} \tag{10}$$

Ritzel wendet diese Methode auf zwei Würfel von verschiedener Größe an. Er erhält so für die Löslichkeit eines Würfels von der Kantenlänge a[2])

$$C = C_\infty \cdot e^{\frac{1}{\gamma \cdot RT} \cdot \frac{4\sigma}{a}}. \tag{11}$$

Die Analogie mit (10) wird deutlicher, wenn man statt a die Zentraldistanz $h = \frac{1}{2} \cdot a$ einführt. Man erhält dann

$$C = C_\infty \cdot e^{\frac{1}{\gamma \cdot RT} \cdot \frac{2\sigma}{h}}. \tag{12}$$

Die gleiche Formel findet man für ein Oktaeder und überhaupt für jedes regelmäßige Polyeder, das nur von *einer* Flächenart gebildet wird (vgl. Formel (7)). Sie sagt aus, daß der Einfluß der Größe des Kristalles auf die Löslichkeit immer in derselben Weise zum Ausdruck kommt. Stets wird der Exponent von e

$$\frac{1}{\gamma \cdot RT} \cdot \frac{2\sigma}{h}.$$

Für eine Kombination von mehreren Flächenarten läßt sich der Exponent von e in dieser Weise nicht ermitteln. Man kann den oben beschriebenen Kreisprozeß nur durchführen mit zwei Kombinationen von der gleichen Form. Dabei läßt sich nur ermitteln,

1) H. Freundlich, Kapillarchemie, S. 143.

2) Infolge eines Rechenfehlers steht bei Ritzel im Exponenten als Koefficient 3 statt 4.

daß der Exponent von e die Form $\frac{F}{r}$ haben muß, woraus hervorgeht, daß dieser Exponent umgekehrt proportional der linearen Dimension des Kristalles sein muß.

Ritzel meint aber, auf diesem Wege die Gleichgewichtsbedingung für die *Form* einer Kombination ermitteln zu können. Dies wäre allerdings möglich durch einen Kreisprozeß zwischen zwei Flächen eines und desselben Kristalles und mit Hilfe ähnlicher Betrachtungen wie die Seite 36 bei der Gibbs'schen Ableitung beschriebenen. Das wurde aber von Ritzel nicht gemacht.

Er gibt nach Analogie von (11) für jede einzelne Fläche eine Formel

$$C_1 = C_{1\infty} \cdot e^{\frac{\sigma_1}{RT} \cdot \frac{d\omega_1}{dw}}, \tag{13}$$

worin $\frac{d\omega_1}{dw}$ die Oberflächenänderung der Fläche vorstellt, wenn man ihr die Stoffmenge dw zuführt. Für eine Kombination von zwei Flächenarten stellt er nun als Gleichgewichtsbedingung auf

$$C_1 = C_2$$

oder

$$C_{1\infty} \cdot e^{\frac{\sigma_1}{RT} \cdot \frac{d\omega_1}{dw}} = C_{2\infty} \cdot e^{\frac{\sigma_2}{RT} \cdot \frac{d\omega_2}{dw}} \tag{14}$$

Dies ist aber unrichtig. Denn die Löslichkeit einer Fläche, die von *anders*artigen Flächen begrenzt wird, läßt sich nicht ermitteln aus der für eine einfache Form abgeleiteten Formel und läßt sich überhaupt nicht in der Form (13) schreiben. Hier treten in dem Exponent von e außer der Kapillarkonstante der betrachteten Fläche auch diejenige der benachbarten Flächen und die Größe der Flächenwinkel auf, wie aus der Formel von Gibbs hervorgeht.

So ist der Exponent von e für einen Würfel von der Kantenlänge a

$$\frac{1}{\gamma \cdot RT} \cdot \frac{4\sigma}{a}, \tag{15}$$

aber für eine Würfelfläche von der Kantenlänge a, der von Oktaederflächen begrenzt wird

$$\frac{1}{\gamma \cdot RT} \cdot \frac{2\sigma_0 \cdot \sqrt{6} - 2\sigma_w \cdot \sqrt{2}}{a}. \tag{16}$$

Ob der Ausdruck (16) größer oder kleiner als (15) ist, hängt davon ab, ob der Würfel oder eine Kombination die Gleichgewichtsform bildet und dies wird bedingt durch das Verhältnis der σ-Werte.

Die weiteren Betrachtungen Ritzels erledigen sich hiermit von selbst. Die von Ritzel für eine Kombination von zwei Flächenarten aufgestellte Formel (14) hat in dieser Anwendung keine Gültigkeit. Sie kann höchstens aufgefaßt werden als die Bedingung dafür, daß zwei verschiedenartige Kristalle (z. B. ein Würfel und ein Oktaeder) von verschiedener Größe *zahlenmäßig* die gleiche Löslichkeit haben. Dies dürfte aber kaum eine *reelle* Bedeutung haben, da von diesen beiden Formen nur *eine* in Gleichgewicht sein kann: die andere hat für ihr Volum eine zu große Oberflächenenergie.

Ritzel knüpft nun aber an die Formel (14) folgende Betrachtung: Er nimmt auf Grund seiner Messungen am Steinsalz (die weiter unten besprochen werden) an, daß der Wert von C_∞ im ersten und im zweiten Glied verschieden sein kann. (Darauf bezieht sich die Bezeichnung $C_{1\infty}$ und $C_{2\infty}$). Für diese Annahme ist bei der Ableitung nach Gibbs überhaupt keine Gelegenheit vorhanden. Für die Löslichkeit einer Kombination fanden wir (vgl. S. 40)

$$C = C_\infty \cdot e^{\frac{F}{r}}$$

und zwar wurde dieser Ausdruck erhalten aus der Formel

$$\mu_1 = \mu_0 + \frac{F'}{r}.$$

Nun war die Bedingung für das Gleichgewicht die, daß der Ausdruck $\frac{F'}{r}$ den gleichen Wert haben muß in bezug auf jede einzelne Fläche (vgl. S. 38) aber μ_0 wird davon nicht berührt. Diese Größe hat keine besondere Beziehung zu der einen oder der anderen *Fläche*. Sie ist das thermodynamische Potential eines unendlich großen *Kristalles*. Nach den Voraussetzungen der Thermodynamik muß dies bei Gleichgewicht in allen Punkten des Kristalles denselben Wert haben. Dieser Wert kann auch nicht mit der Richtung veränderlich sein, weil das thermodynamische Potential — wie jede Energiegröße — ein Skalar ist. Verzichtet man aber auf die Voraussetzungen der Thermodynamik, so kann man das ganze Problem überhaupt nicht mit Hilfe von Kreisprozessen behandeln.

14. Ritzels Versuche zum Nachweis von Löslichkeitsunterschieden am Steinsalz.

In dem experimentellen Teil seiner oben erwähnten Arbeit beschreibt Ritzel Messungen der Auflösungsgeschwindigkeit an verschiedenen Flächen des Steinsalzes. Aus diesen Messungen berechnet

er auf Grund von gewissen theoretischen Voraussetzungen die Löslichkeit der einzelnen Flächen und kommt zu der Schlußfolgerung, daß diese für verschiedene Flächen verschieden sei. So soll die Oktaederfläche in rein wässeriger Lösung löslicher sein als die Würfelfläche, und dieses Verhältnis soll sich durch Harnstoffzusatz umkehren.

Im Prinzip ist eine solche Tendenz, die Geschwindigkeitsunterschiede beim Wachstum und bei der Auflösung auf Löslichkeitsunterschiede zurückzuführen, in der Literatur häufig vertreten. Diese Auffassung wurde aber nur von Ritzel systematisch durchgeführt und als einwandfrei hingestellt.

Er geht dabei aus von der zuerst von Noyes und Whitney[1]) formulierten und später von Nernst[2]) verallgemeinerten Theorie über den Auflösungsvorgang. Danach wird angenommen, daß die heterogene Reaktion an der Kristalloberfläche praktisch unendlich schnell stattfindet. Die gemessene Auflösungsgeschwindigkeit wird als eine reine Diffusionserscheinung aufgefaßt und nach der Formel

$$\frac{dx}{dt} = k(c_0 - c_1)$$

interpretiert.

Hier bedeutet c_0 die Konzentration der gesättigten Lösung, c_1 die jeweilige Konzentration der Lösung, k die Diffusionskonstante.

Da Ritzel die strenge Gültigkeit dieser Theorie für genügend bewiesen hält und unter dieser Voraussetzung aus seinen Geschwindigkeitsmessungen die Löslichkeit der einzelnen Flächen des Steinsalzes berechnet, muß die oben angedeutete Auffassung zunächst etwas näher betrachtet werden.

Bei den Versuchen zur Prüfung der Diffusionstheorie wurde im Anfang keine Rücksicht genommen auf die kristallographische Orientierung der Kristalloberfläche: es wurde mit geschmolzenen und wieder erstarrten Präparaten gearbeitet. Dabei wurde die obige *Formel* bei nicht zu geringen Untersättigungsgraden annähernd bestätigt gefunden. Hier ist zu bemerken, daß hiermit noch nicht streng bewiesen ist, daß der Vorgang ein *reiner* Diffusionsvorgang ist. Verläuft nämlich die heterogene Reaktion auch nach der ersten Ordnung (anstatt unendlich schnell) so würde der resul-

1) Zeitschr. f. phys. Chemie **23** (1897), 689.
2) Zeitschr. f. phys. Chemie **47** (1904), 52.

tierende Vorgang ebenfalls zur Bestätigung der obigen Formel führen müssen. Ob die Konstante k tatsächlich als Diffusionskonstante aufgefaßt werden darf, läßt sich zunächst nicht entscheiden, weil man die Dicke der Schicht, in der die Diffusion stattfindet, nicht kennt.

Zur näheren Entscheidung der Frage war es vor allen Dingen notwendig, Versuche mit orientierten Kristallflächen anzustellen. Dies wurde zuerst von Körbs[1]), später von Bruner und Tolloczko[2]) und anderen unternommen. Um die Auflösungsgeschwindigkeit einer einzigen Kristallfläche zu ermitteln, wird die übrige Kristalloberfläche mit Kitt oder Paraffin abgedeckt. Nun wird der Kristall in eine untersättigte Lösung gebracht und seine Gewichtsänderung nach bestimmten Zeitabschnitten gemessen.

Solche Versuche begegnen einer prinzipiellen Schwierigkeit: Bringt man einen Kristall in eine untersättigte Lösung, so entstehen zunächst Ätzfiguren; diese verschwinden nach einiger Zeit wieder, aber nun runden sich die Kanten ab und die Flächen wölben sich, weil Komplexe von neuen Flächen entstehen, deren Verschiebungsgeschwindigkeit bedeutend größer ist als diejenige der zuerst vorhandenen Fläche. Eine hübsche Demonstration dieser Erscheinung bildet ein von Johnsen[3]) mitgeteilter Versuch:

„Ein modellartiger Spaltungswürfel von bestimmter Masse und Oberflächengröße wurde in eine um 4 % untersättigte Lösung gebracht; 16 Liter dieser Lösung vermögen noch über 200 g NaCl aufzunehmen, so daß durch Auflösung einiger Gramm Steinsalz die Konzentration nicht erheblich verändert wurde.

In bestimmten Intervallen wurde der Auflösungskörper herausgenommen und gewogen. Als *Endkörper* ergab sich ein *Ikositetraeder,* welches bei weiterer Auflösung sich vollkommen ähnlich blieb. *Dieses Ikositetraeder,* dessen Oberflächengröße ermittelt wurde, *gab innerhalb einer gewissen Auflösungsperiode in der Zeiteinheit mehr Substanz an die Lösung ab als der ursprüngliche Würfel, obwohl dieser eine ungefähr fünfmal so große Oberfläche hatte!*"

Diese allmähliche Gestaltsänderung der Kristalle bei der Auflösung wurde qualitativ von mehreren Forschern eingehend be-

1) Zeitschr. f. Krist. **43** (1907), 433.

2) Zeitschr. f. Anorgan. Chemie **56** (1908), 58.

3) A. Johnsen, Wachstum und Auflösung der Kristalle, Leipzig 1910.

schrieben, so z. B. von Lavizarri[1]) und O. Meyer[2]) am Calcit, von Becke[3]) am Magnetit, von Penfield und Meyer[4]) und von Gill[5]) am Quarz, von Goldschmidt und Wright[6]) am Calcit, von Bauhans[7]) am Alaun, von Poppe[8]) und Schnorr[9]) am Steinsalz usw.

Bei der oben skizzierten Versuchsanordnung werden die Verhältnisse noch komplizierter. Da die Fläche an den Rändern vom Kitt geschützt wird, so daß eine Abstumpfung der Kanten nicht stattfinden kann, wird sie in unregelmäßiger Weise ausgehöhlt. *Dabei können geringe Abweichungen von der ursprünglichen Orientierung einen erheblichen Einfluß auf die Auflösungsgeschwindigkeit haben.*

Hieraus ist es erklärlich, daß Bruner und Tolloczko beim Steinsalz, Körbs beim Steinsalz und bei etlichen anderen Körpern keine Unterschiede in der Auflösungsgeschwindigkeit für verschiedene Kristallflächen auffinden konnten.

Auch die Versuche von Ritzel am Steinsalz wurden nach dem oben skizzierten Schema angestellt. Hier waren aber die Versuchsbedingungen noch besonders kompliziert, weil Ritzel auf jede mechanische Rührung der Lösung verzichtete. Die Rührung sollte ausschließlich von den am Kristall herunterfließenden Konvektionsströmungen besorgt werden. Was also tatsächlich in der Lösung stattfindet, wird bedingt durch eine unkontrollierbare Verknüpfung von Konvektions- und Diffusionsvorgängen. Hierbei ist zunächst zu bemerken, daß der obere Teil der (senkrecht aufgestellten) Fläche stärker angegriffen werden muß wie der untere. Dies ist bereits ein Grund für unregelmäßige Abnutzung der Fläche. Außerdem kann die Fläche aus den oben angegebenen Gründen nicht eben bleiben. Aus Ritzels Daten geht hervor, daß z. B. von jeder Würfelfläche bei jedem einzelnen Versuch eine Schicht von etwa 0,3 bis 0,6 mm

1) Nouveaux phénomènes des corps cristallisés, Lugano 1865.
2) N. Jahrbuch f. Min. 1883, I 74.
3) Min.-Petr. Mitt. 1885, **7**, 200.
4) Trans. Conn. Akad. 1889, 157. Ausz.: Z. f. Krist. **19**, 637.
5) Zeitschr. f. Krist. **22** (1894), 97.
6) N. Jahrb. f. Min. 1903, Beil.-Bd. **17**, 355 und **18**, 335.
7) Verhandl. d. Naturhist.-Medizin. Vereins zu Heidelberg N. F. **12** (1913), 319.
8) N. Jahrb. f. Min. 1914, Beil.-Bd. **38**, 363.
9) Zeitschr. f. Krist. **54** (1914), 289.

abgelöst wurde.[1]) Außerdem wurden mit jeder Fläche mehrere Versuche angestellt. Ein einfacher qualitativer Versuch lehrt aber, daß bei einer solchen Beanspruchung eine Würfelfläche vom Steinsalz nicht eben bleibt. So habe ich z. B. einen Steinsalzwürfel von etwa 1 cm Kantenlänge aufgelöst in einer untersättigten Lösung von derartiger Konzentration, daß der Kristall nach etwa einem halben Tag verschwunden war. Dabei beobachtete ich fast von Anfang an eine starke Wölbung der Flächen. Bei Versuchen mit geringeren Untersättigungsgraden muß diese Erscheinung noch stärker ausgeprägt sein, weil die Unterschiede in der Auflösungsgeschwindigkeit für verschiedene Richtungen umsomehr zur Geltung kommen, je kleiner der Untersättigungsgrad ist. Dies wurde beim Steinsalz in neuester Zeit von Poppe[2]) und Schnorr[3]) eingehend untersucht.

Ritzel bestimmt die Verschiebungsgeschwindigkeit der einzelnen Flächen in der oben (Seite 54) beschriebenen Weise. Infolge des Umstandes, daß die Lösung nicht durchgerührt wird, findet er die Diffusionsformel *nicht* bestätigt: die k-Werte für eine und dieselbe Fläche steigen bei zunehmender Verdünnung der Lösung, und zwar verhalten sie sich bei den Versuchen mit Würfelflächen annähernd proportional zu dem Untersättigungsgrad.

Bei den anderen Flächen, z. B. bei der Oktaederfläche findet Ritzel nun folgendes: rechnet er die k-Werte aus unter Zugrundelegung der gleichen Löslichkeit wie beim Würfel, so liegen die k-Werte, als Funktion der Untersättigung betrachtet, jetzt *nicht* auf einer geraden Linie. Es wurde mit Untersättigungen von 1, 2, 4, 8, 10 % gearbeitet. Die entsprechenden Versuche wurden mit den Nummern 1 bis 5 bezeichnet. Nun findet Ritzel bei den Versuchen Nr. 4 und 5 annähernd denselben k-Wert für die Oktaederfläche wie für die Würfelfläche. Hieraus schließt er, daß die k-Werte der Versuche Nr. 1, 2 und 3 auf derselben geraden Linie liegen müßten wie diejenige der Versuche 4 und 5, *wenn für das Oktaeder die richtige Löslichkeit angenommen würde.* Auf Grund dieser völlig

1) Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß Ritzel keine Ätzfiguren beobachtet hat. Die Versuche mit 1 % Untersättigung dauerten etwa sechs Stunden, die mit höheren Untersättigungen entsprechend kürzer. Nach einem solchen Versuch sind die Ätzfiguren natürlich längst verschwunden.

2) A. a. O.

3) A. a. O.

willkürlichen Annahme wird für die Löslichkeit des Oktaeders ein solcher Wert gewählt, daß die aus den Versuchen 1, 2 und 3 mit dieser neuen Löslichkeit berechneten k-Werte auf einer geraden Linie mit den Punkten 4 und 5 fallen. In derselben Weise wird bei den anderen Flächen verfahren.

Diese ganze Umrechnung, die zu der Schlußfolgerung einer verschiedenen Löslichkeit für verschiedene Flächen führt, beruht also auf der Annahme, daß für jede Fläche der Wert von k genau in derselben Weise von dem Untersättigungsgrad abhängt wie für die Würfelfläche. Ritzel behauptet nun, diese Annahme für alle Flächen besonders *bewiesen* zu haben; aber dieser Beweis besteht nur darin, daß bei den Versuchen 4 und 5 (also bei 8% und 10% Untersättigung) bei verschiedenen Flächen die gleichen Werte gefunden wurden. Und selbst diese Tatsache ist nicht sichergestellt. Denn Ritzel findet hier zwischen Oktaeder und Würfel Unterschiede bis zu 8% von dem Werte von k und erklärt sie durch Unsicherheit in der Bestimmung der Flächengröße der Oktaederflächen. Auch Ergebnisse mit verschiedenen Oktaederflächen stimmen untereinander nicht überein. Die Versuche 1, 2, 3 und 4 werden mit einer Oktaederfläche und die Versuche 4 und 5 mit einer anderen Oktaederfläche ausgeführt. Stimmen nun die beiden Versuche Nr. 4 nicht überein, so wird dies wieder durch Unsicherheit in der Bestimmung der Oberflächengröße erklärt, und die Versuche mit dem ersten Kristall auf die mit dem zweiten Kristall umgerechnet. Schließlich müßten nun wenigstens die Versuche 4 und 5 bei der Oktaederfläche auf einer geraden Linie liegen, die derjenigen der entsprechenden Würfelversuche *parallel* läuft. Dies trifft aber bei mehreren Versuchsreihen nicht zu.

Weshalb die für die Punkte 4 und 5 gefundene Regelmäßigkeit auch für die Punkte 1, 2 und 3 gelten soll, ist unklar.

Außerdem wird die Berechtigung der beschriebenen Umrechnung schon durch die erwähnte Unsicherheit von 8% in den k-Werten sehr fraglich. Denn die Unterschiede, die unter Zugrundelegung der *gleichen* Löslichkeit für Würfel und Oktaeder erhalten werden, fallen überhaupt kaum außerhalb dieses Fehlerbereichs.

Noch auffallender ist die Tatsache, daß Ritzel drei Versuchsreihen mit Würfelflächen in rein wäßriger Lösung mitteilt (vgl. Ritzels Tabellen Nr. 2, 6 und 49), die je 20% auseinander liegen. Das wird nicht genügend erklärt durch die Angabe, daß mit zwei verschiedenen Apparaten gearbeitet wurde, denn von den drei ge-

nannten Versuchsreihen müssen doch mindestens zwei mit demselben Apparat erhalten worden sein.

Aus dem Obigen geht zur Genüge hervor, *daß der Beweis für das Vorhandensein von Löslichkeitsunterschieden am Steinsalz von Ritzel nicht geliefert worden ist.*

Das wird auch bestätigt durch eine Untersuchung von Le Blanc und von Elissafoff[1]). Sie versuchten den erheblichen Löslichkeitsunterschied, der nach Ritzel in stark harnstoffhaltiger Lösung zwischen Würfel- und Oktaederfläche von Steinsalz bestehen soll, auf mehr direktem Wege nachzuweisen. Ihr Ergebnis lautet folgendermaßen:

„Zusammengefaßt können wir sagen, daß der von Ritzel auf Grund von Geschwindigkeitsversuchen berechnete Löslichkeitsunterschied zwischen Würfel- und Oktaederfläche des Steinsalzes, der in einer 23 gr Harnstoff in 100 ccm enthaltenden Lösung 0,34 % betragen sollte, nach unseren Versuchen höchstens ein Zehntel so groß ist. Es ist aber durchaus nicht sichergestellt, daß überhaupt ein Unterschied in der Löslichkeit vorhanden ist."

15. Schlußbetrachtung.

In den vorhergehenden Kapiteln wurde erörtert, daß die bis jetzt in der Literatur vorgebrachten Gründe für die Annahme von Löslichkeitsunterschieden bei makroskopischen Kristallen nicht stichhaltig sind. Weiter wurde gezeigt, daß ein experimenteller Nachweis solcher Unterschiede durch Ritzels Untersuchungen nicht als erbracht bezeichnet werden kann.

Wie am Schlusse des 13. Kapitels bereits angedeutet wurde, ist für die genannte Annahme in der Thermodynamik nicht nur keine Unterlage vorhanden, sondern sie scheint mir auch auf ernste Schwierigkeiten zu stoßen. Das wurde bereits von F. Pockels betont[2]), der bemerkte, daß bei dieser Annahme monokline und trikline Kristalle überhaupt nicht in Gleichgewicht mit einer Lösung sein könnten.

1) Berichte der mathem.-phys. Klasse der Königlich Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig, 65 (1913), 199.

2) Zentralbl. f. Min. 1906, 664. Pockels Einwand wird von Ritzels Erwiderung nicht berührt, denn Ritzels Vorstellung von einer Kompensation der Löslichkeitsunterschiede durch Kapillareinflüsse widerspricht dem Begriff des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes.

Trotzdem schien es mir, angesichts der herrschenden Meinungsunterschiede und der großen Wichtigkeit der Löslichkeitsfrage für die Deutung der Wachstums- und Auflösungserscheinungen nicht überflüssig, die Frage außer durch theoretische Betrachtungen auch auf experimentellem Wege zu untersuchen.

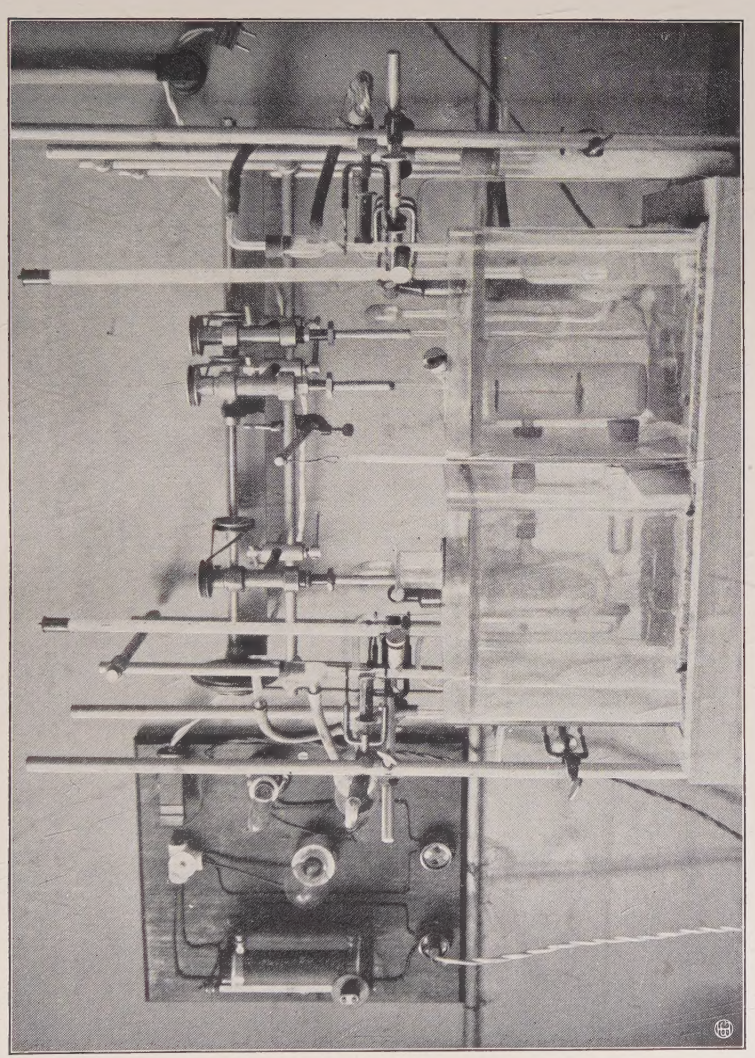
Zu diesem Zweck wurden eingehende Versuche unternommen, die zu dem Resultat führten, daß beim Alaun Löslichkeitsunterschiede nach verschiedenen Richtungen nicht vorhanden sind. Zum mindesten für diesen Körper ist also bewiesen, daß die Gesetze des Wachstums und der Auflösung in anderer Weise erklärt werden müssen, als durch Zurückführung auf Löslichkeitsunterschiede.

Eine Unterlage für die Deutung dieser Erscheinungen werden weitere experimentelle Untersuchungen erbringen müssen.

Diese Arbeit wurde im Institut für Mineralogie und Petrographie Leipzig ausgeführt. Dem Direktor des Instituts, Herrn Geheimrat Prof. Dr. F. Rinne, sowie auch Herrn Prof. Dr. R. Nacken bin ich für bereitwillige Unterstützung und wertvolle Anregungen zu Dank verpflichtet.

Herrn Dr. K. H. Scheumann möchte ich für häufige Beratungen und für wesentliche Hilfe bei der Herstellung der Zeichnungen auch an dieser Stelle bestens danken.

Lebenslauf.

Ich, Josué Jean Philippe Valeton, konfessionslos, wurde am 5. April 1883 in Arnhem (Holland) als Sohn des Oberlehrers und Konrektors am dortigen Gymnasium Dr. M. C. Valeton geboren. Ich besuchte daselbst vom 6. bis zum 13. Lebensjahre die „lagere School", vom 13. bis zum 18. Lebensjahre die „hoogere Burgerschool" und absolvierte im Sommer 1902 das Zulassungsexamen zur Universität (welches dem Maturitätsexamen des Gymnasiums gleichwertig ist). Von 1902 bis 1911 studierte ich an der Universität Amsterdam, wo ich am 1. November 1905 das Kandidatenexamen der Chemie und am 31. Mai 1911 das Doktoralexamen der Chemie ablegte. In der Zwischenzeit arbeitete ich in den Laboratorien der Herren H. W. Bakhuis Roozeboom (verstorben 1906, Nachfolger A. Smits) und A. F. Holleman und veröffentlichte eine Notiz „über die Reaktionen der Pentathionsäure in wässeriger Lösung" (erschienen im „Chemisch Weekblad" 1907 und im „Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique" 1908) und eine Abhandlung „über das Schmelzpunktsystem der drei isomeren Nitranilinen" (erschienen in den Sitzungsberichten der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam 1910) und, zusammen mit A. F. Holleman und T. van der Linden, eine Abhandlung „über eine Methode zur quantitativen Analyse von ternären Mischungen" (erschienen ebenda 1910). Während des Sommersemesters 1910 war ich Assistent des Herrn Prof. Smits. Seit 1911 studierte ich als Hörer an der Universität Leipzig, wo ich mich hauptsächlich mit physikalisch-chemischen und kristallographischen Untersuchungen im Mineralogischen Institut beschäftigte. Am 12. Mai 1915 wurde ich von der Universität Amsterdam auf Grund der vorliegenden, aus diesen Untersuchungen hervorgegangenen Abhandlung zum Doktor der Chemie promoviert.

In Amsterdam besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Bakhuis Roozeboom, Dubois, Holleman, Kortewег, Lobry de Bruyn, van Melle, van Pesch, Sissingh, Smits, van der Waals, Zeeman; in Leipzig die der Herren Kossmat, Nacken, Reinisch, Rinne.